



# **PROYECTO FIN DE CARRERA**

## **“CINÉTICAS DE ORDENAMIENTO ATÓMICO EN ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA Ni-Mn-Ga. INFLUENCIA EN LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA”**

**Departamento de Física**

**Escuela Técnica Superior de Ingeniero Industriales y de  
Telecomunicación**

**Alumna: Sara Moreno Mayor**

**Tutores: Vicente Sánchez-Alarcos Gómez  
Iñaki Pérez de Landazábal**

*Pamplona, 16 de Noviembre de 2012*

# ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>4</b>
<b>1.1.Introducción a las aleaciones con memoria de forma.....</b>	<b>4</b>
1.1.1. Aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas.....	5
<b>1.2. La transformación martensítica.....</b>	<b>6</b>
<b>1.3. Propiedades de las aleaciones con memoria de forma.....</b>	<b>11</b>
1.3.1. Efecto de memoria de forma.....	11
1.3.2. Superelasticidad.....	12
1.3.3. Efecto memoria de forma magnético.....	13
<b>1.4. Aleaciones Ni-Mn-Ga.....</b>	<b>15</b>
1.4.1. Fases de alta temperatura.....	15
1.4.2. Carácter ferromagnético.....	16
1.4.3. Influencia de la composición.....	16
1.4.4. Influencia del orden atómico.....	17
<b>1.5. Objetivos.....</b>	<b>18</b>
<b>2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....</b>	<b>20</b>
<b>2.1. Elaboración y preparación.....</b>	<b>20</b>
2.1.1. Horno de arco.....	20
2.1.2. Horno vertical.....	21
<b>2.2. Caracterización de la muestra.....</b>	<b>23</b>
2.2.1. Análisis microestructural.....	23
2.2.2. Análisis termo-magnético.....	25
<b>2.3. Tratamientos térmicos isoterms.....</b>	<b>28</b>
Horno de sales.....	28

<b>3. ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN.....</b>	<b>30</b>
3.1. Elaboración.....	30
3.2. Optimización.....	31
3.3. Caracterización.....	34
<b>4. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....</b>	<b>37</b>
4.1. Medidas calorimétricas.....	37
4.1.1. Tratamientos de templado.....	37
4.1.2. Tratamientos térmicos isoterms.....	42
4.1.3. Energías de activación.....	47
A. Método directo.....	47
B. Método Johnson-Mehl-Avrami.....	55
Análisis de resultados de $E_{ac}$ .....	71
4.1.4. Medidas magnéticas .....	74
<b>5. CONCLUSION.....</b>	<b>75</b>
<b>6. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>78</b>

# **1. INTRODUCCIÓN**

En este proyecto se ha estudiado la influencia de los tratamientos térmicos en las propiedades de las aleaciones con memoria de forma en el sistema Ni-Mn-Ga. Para la comprensión del mismo, es necesaria una introducción a las propiedades más importantes de este tipo de aleaciones.

## **1.1.INTRODUCCIÓN A LAS ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA**

Las aleaciones que presentan el efecto de memoria de forma están integradas dentro de los llamados ‘materiales inteligentes’. Se consideran materiales inteligentes aquellos que tienen la capacidad de cambiar sus propiedades físicas y estructurales de un modo reversible y controlable bajo la influencia de un estímulo externo concreto. Las aleaciones con memoria de forma, SMA (“Shape Memory Alloy”) son aleaciones metálicas que, después de una deformación vuelven a su forma original cuando se someten a diversos estímulos externos. Los mismos materiales, dentro de un determinado rango de temperaturas, pueden ser deformados hasta casi un 10% volviendo a recuperar su forma original al ser descargados. El descubrimiento de algunas de estas propiedades fue alrededor de los años 30, cuando A. Ölander descubrió la superelasticidad en una aleación Au-Cd en 1932[1]. Más tarde Greninger y Mooradian observaron como cambiaba de fase y regresaba a ella en la medida en que crecía o decrecía la temperatura en una aleación Cu-Zn [2]. Todo ello culminó con el descubrimiento realizado por Buehler y sus colaboradores en 1962, en el Naval Ordnance Laboratory, cuando desarrollaron una aleación de Níquel y Titanio con un efecto de memoria de forma mucho más pronunciado que el descubierto anteriormente en aleaciones Au-Cd [3]. La aleación Ti-Ni se conoce con el nombre de Nitinol (Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory) y fue la que permitió por fin el desarrollo de dispositivos prácticos basados en aleaciones con memoria de forma. Después de este descubrimiento se han desarrollado distintas aleaciones con esta propiedad y sus aplicaciones se han incrementado fuertemente en los últimos años, pero aun así, el Nitinol sigue siendo la aleación más extendida y comercializada debido a sus excelentes propiedades mecánicas, su resistencia a la corrosión y otras propiedades más complejas.

El cambio de forma que experimentan las SMA ante tensiones mecánicas, variaciones de temperatura, de campos eléctricos o de campos magnéticos es debido a una transformación de fase estructural denominada transformación martensítica. Esta transformación también se produce en otros muchos materiales, pero en el caso concreto de las SMA, tiene un carácter termo-elástico que las dota de propiedades únicas. Es un tipo de transformación reversible que tiene lugar entre dos fases sólidas y que da lugar a diversas propiedades termomecánicas, tales como la pseudoelasticidad, la memoria de forma, la superelasticidad o una alta capacidad de absorber vibraciones (amortiguamiento), todas ellas fundamentadas en el movimiento de los dominios cristalinos o variantes formados en la transformación martensítica [4-6]. Por todo ello, estas aleaciones resultan especialmente atractivas tanto para sus diversas aplicaciones como para el desarrollo de la física. Las aleaciones con memoria de forma (SMA) han cobrado gran interés comercial en los últimos años debido al amplio rango de funciones que pueden cumplir en el área de la medicina, donde han encontrado mayor cabida, la odontología y las aplicaciones

electrónicas. Se usan como sensores o actuadores y se aplican también en temas como la robótica, la industria o la ingeniería.

### **1.1.1. Aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas**

Las aleaciones que presentan transformación martensítica termoelástica y son ferromagnéticas, pueden presentar características especiales como consecuencia del acoplamiento de sus propiedades estructurales y magnéticas. Se ha descubierto que cuando la martensita es ferromagnética es posible llegar a una gran deformación macroscópica como consecuencia de la aplicación de un campo magnético sobre ella, debido a la redistribución de dominios cristalinos. Esto da lugar al fenómeno conocido como “deformación inducida por campo magnético (MFIS)”. Este fenómeno magneto-mecánico abre la puerta al estudio de este tipo de materiales pudiendo realizar un nuevo tipo de controladores o actuadores magnéticos que sean capaces de trabajar a altas frecuencias y sin variación de la temperatura externa.

El descubrimiento de las aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas (FSMA) tienen su origen a finales del siglo pasado, concretamente en el año 1996, cuando Ullakko et al. demostró las nuevas particularidades que este tipo de aleaciones presentaban mediante un monocristal compuesto de Níquel Manganeso y Galio, sistema que se estudia en este proyecto [7].

Las FSMA sufren el efecto de la memoria de forma bajo la aplicación de un campo magnético presentando grandes elongaciones, aproximadamente del 6%, llegando en ocasiones a un 10%. La gran capacidad de deformación y el hecho de que se pueda producir mediante la aplicación de un campo magnético, son de gran interés para aplicaciones tecnológicas.

Además de esta característica de la FSMA, existe otra como consecuencia también de la relación entre la estructura cristalina y las propiedades magnéticas, que cabe destacar. Es el hecho de que las fases de alta y baja temperatura tienen características magnéticas diferentes, por lo que, si coincide la transformación martensítica en el mismo rango de temperaturas con la transición magnética, se obtendría un gran variación de entropía magnética, con la posible aparición de un efecto magnetocalórico (variación de temperatura al aplicar un campo magnético externo). Por lo que además de cómo sensores y actuadores, presentan unas condiciones perfectas como componentes de sistemas refrigeradores.

## 1.2.LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA

La transformación martensítica se define como una transformación estructural sólido-sólido entre dos fases con diferente estructura cristalográfica, en la que no existe difusión atómica (es decir es displaciva), siendo una transformación de primer orden acompañada por una deformación homogénea de red controlada por un mecanismo de cizalla de planos atómicos.

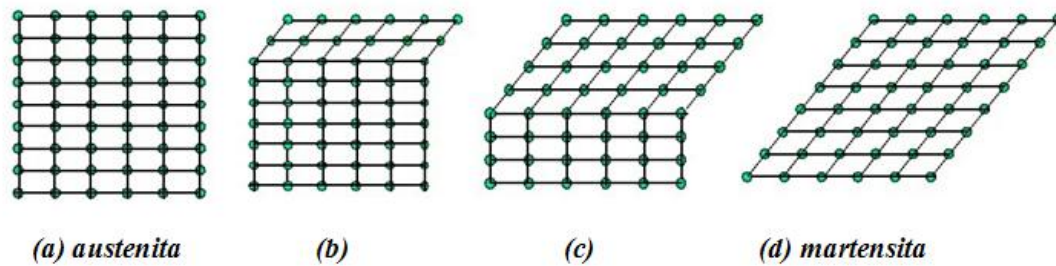
El hecho de que se trate de una transformación displaciva, quiere decir que no se produce rotura de enlaces atómicos, por lo que no requiere un amplio rango de movimientos y los átomos se reordenan para llegar a una nueva estructura cristalina más estable, con desplazamientos atómicos coordinados en distancias menores que las interatómicas y sin cambiar la naturaleza química de la matriz [9]. Esto implica que la posición relativa de los átomos se mantenga tras la transformación, con lo que la nueva fase tendrá la composición y el orden atómico de la fase inicial. Como no existe migración atómica, estas transformaciones por desplazamiento son independientes del tiempo y el movimiento de la interfase es muy rápido, estando limitado solo por la velocidad de propagación del sonido en el material. Se suelen llamar transformaciones atéricas, dado que la transformación es estrictamente función de la temperatura y no de la cantidad de tiempo a esa temperatura [4]. Una característica importante debida al carácter displacivo de la transformación martensítica es que puede producirse a muy bajas temperaturas, donde no es posible ningún proceso de difusión [8].

La transformación martensítica se produce entre dos fases sólidas, una fase de alta temperatura denominada austenita y otra fase de baja temperatura, de menor simetría cristalina, denominada martensita. Al ser de primer orden, absorbe o libera calor en su proceso (cambio de entalpía) y lleva asociada una histéresis térmica, un cambio de volumen y la coexistencia de las dos fases en el rango de temperaturas en el que tiene lugar la transformación [10]. En este cambio de fase, como los desplazamientos atómicos son menores que la distancia interatómica, las interfases entre austenita y martensita son coherentes y están constituidas por un plano que permanece siempre fijo denominado *plano invariante* o *plano de hábito* [11].

Si se describe la transformación martensítica desde el punto de vista cristalográfico, se pueden diferenciar dos procesos:

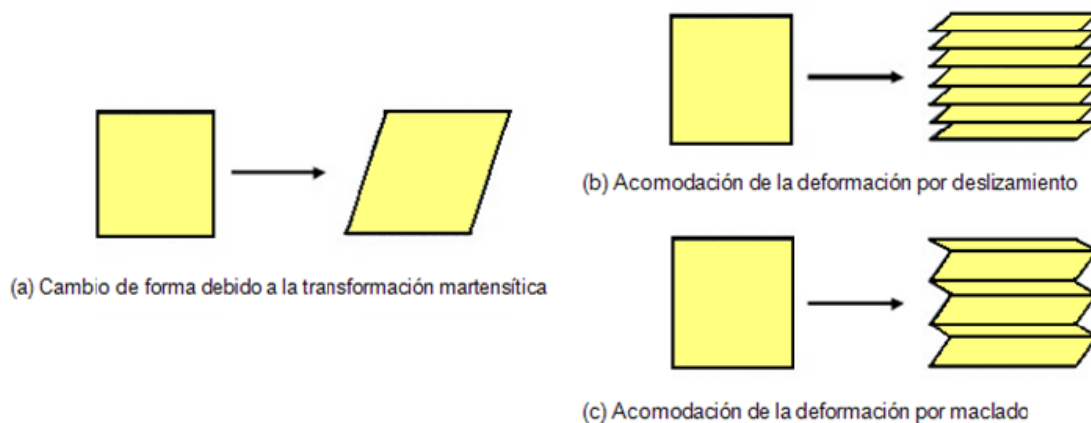
- La deformación homogénea de la red cristalina.
- La cizalladura invariante de la nueva red.

La deformación homogénea de la red cristalina es el proceso a través del cual pasamos de una estructura totalmente austenítica a una completamente martensítica mediante la cizalladura de determinados planos atómicos [12], como se observa en la figura 1.1. Es necesario resaltar que estas deformaciones pueden generar unas energías elásticas y superficiales en el entorno de la zona transformada que afectan a la transformación martensítica.



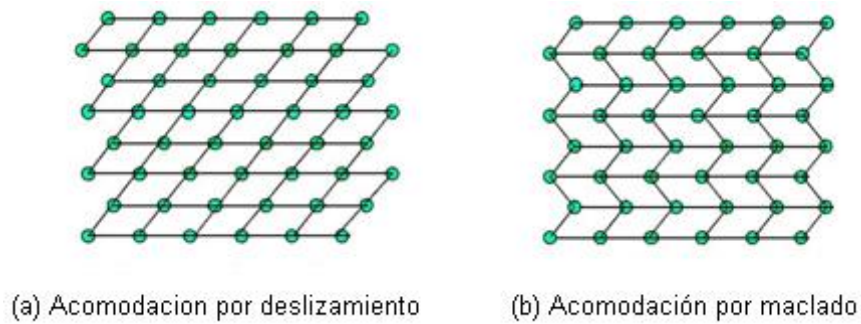
**Figura 1.1:** Representación de la evolución estructural desde la fase austenita (a) hasta la martensita (b), mediante el desplazamiento de diferentes capas de átomos (b) y (c).

La nueva estructura martensítica tiene diferente forma y volumen que la inicial por lo que es necesario el segundo proceso, una deformación de la nueva red mediante una cizalladura invariante para acomodar la nueva estructura y minimizar las energías elásticas y superficiales producidas por las deformaciones. Este es un proceso de acomodación, sin cambio de estructura, que puede producirse por dos mecanismos distintos, por deslizamiento o por maclado [13-14], como se muestra en la figura 1.2.



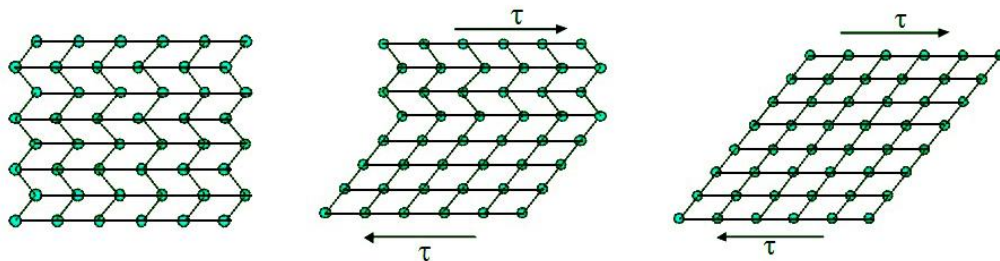
**Figura 1.2:** Representación de los dos mecanismos de acomodación.

En ambos casos, lo que se consigue es mantener la forma macroscópica del conjunto de la austenita en la nueva estructura martensita, es decir, cada celda individual o paralelogramo, tiene la nueva estructura martensítica pero la forma en conjunto es la de la austenita original. La diferencia de estos dos mecanismos es que el deslizamiento es un proceso permanente (rotura de enlaces) y el maclado puede acomodar cambios de formas de un modo reversible. Para que la memoria de forma ocurra de un modo significativo, la acomodación debe ser completamente reversible, por lo tanto, el maclado será el proceso de acomodación predominante.



**Figura 1.3:** Representación de los dos mecanismos de acomodación. Deslizamiento (a), la microestructura es dañada irreversiblemente y maclado (b), la acomodación es reversible, pero no se pueden alcanzar cambios de volumen sustanciales.

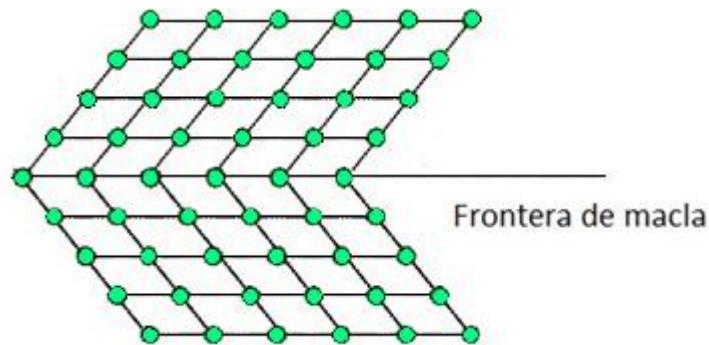
Debido al papel fundamental que juega el maclado en el efecto memoria de forma [14-15], este proceso se va a describir más detalladamente. Observando las esquinas de las estructuras de la figura 1.3, la acomodación por deslizamiento requiere que los enlaces atómicos se rompan, mientras que en la de maclado permanecen intactos. Si se aplica un esfuerzo externo a la estructura (b), las fronteras de maclado se moverán cómodamente en la dirección que se acomode mejor a la tensión aplicada (figura 1.4), las variantes orientadas más favorablemente respecto al esfuerzo aplicado crecerán a expensas de las demás. La consecuencia de mover una frontera de maclado es convertir una orientación o variante en otra. Esta variante será más favorablemente orientada a la tensión aplicada, y en el caso ideal se obtendrá una única variante si el esfuerzo externo aplicado es suficientemente grande.



**Figura 1.4:** Representación del movimiento de las variantes del maclado en la dirección del esfuerzo externo aplicado.

En la figura 1.5 puede verse que la frontera del maclado es un plano especular: si nos situamos en la frontera, la visión en una dirección es especular con respecto a la otra. Los átomos situados en esa frontera ven el mismo número y tipo de enlaces en ambas direcciones. Algunas propiedades de estas fronteras son que tienen una energía muy baja y son relativamente móviles, por tanto, la estabilidad de la fase martensítica no se ve apenas afectada por el número o la localización de esas fronteras.



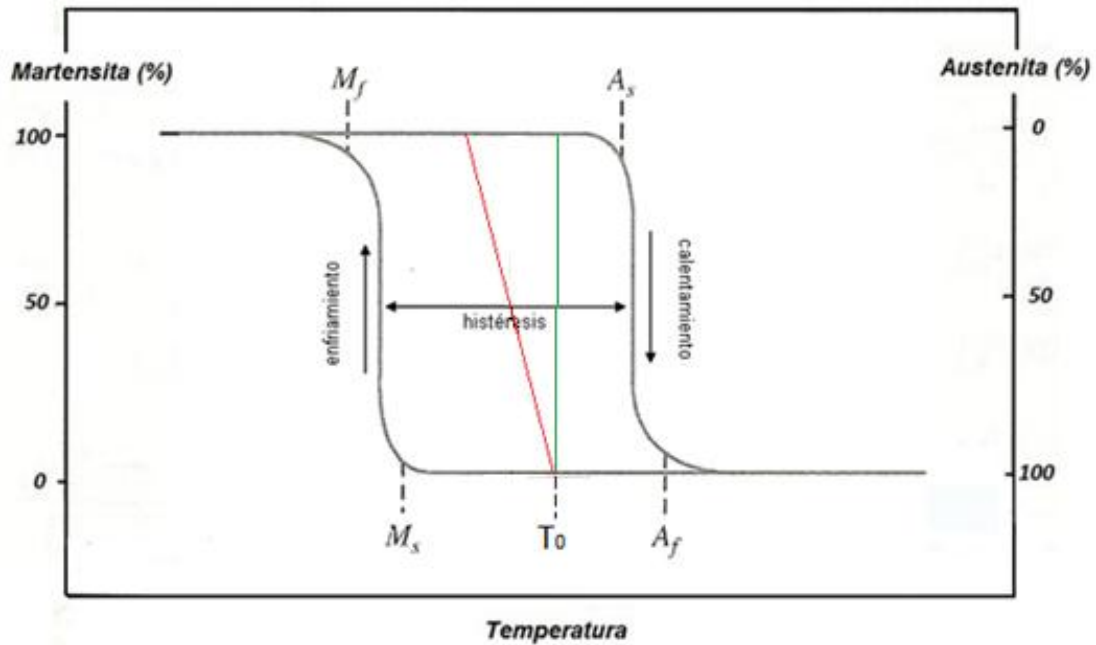


**Figura 1.5:** Ilustración de una frontera de maclado. Un átomo situado en la frontera es especular a derecha e izquierda. Los átomos de la frontera están enlazados muy similarmente a aquellos que no lo están, teniendo el mismo número de átomos vecinos. Esto hace que las fronteras de maclado tengan una energía de interfase muy baja y sean muy móviles.

Si la variación entre las redes cristalinas de las fases austenita y martensita son mínimas y la acomodación de la nueva fase no produce deformaciones irreversibles, se puede considerar la transformación martensítica como totalmente reversible. Como se ha comentado, la acomodación por maclado es la idónea para que el proceso sea reversible, y puede facilitar la acomodación de las deformaciones propias de la transformación martensítica si los módulos elásticos de las fases son pequeños y su límite elástico es elevado.

Por tanto, si tenemos estas condiciones, la estructura de la fase austenítica puede ser recuperada tras pasar a la fase martensítica mediante la transformación inversa. A esta transformación se le denomina transformación martensítica termoelástica, y es la que se produce en las aleaciones con memoria de forma [16]. El hecho de que sea termoelástica, supone un equilibrio para cualquier esfuerzo aplicado en el rango de temperaturas en las que ocurre la transformación martensítica. Este equilibrio termoelástico viene dado por un balance local de las fuerzas que actúan sobre la interfase que separa las dos fases de alta y de baja temperatura. Si dicha transformación se produjera en condiciones de equilibrio termoelástico total, la transformación martensítica sería ideal, y por tanto, la histéresis tendería a cero. No obstante, y como en todos los procesos reales, esto no es así ya que existen elementos disipadores que provocan irreversibilidad, como la relajación de la energía elástica por la acomodación de la deformación con su consiguiente deformación plástica por la pérdida de la coherencia entre la interfase austenita/martensita.

Desde un punto de vista macroscópico, el proceso de la transformación viene determinado por las temperaturas de formación de las distintas fases. Si se observa la figura 1.6 donde se representa la fracción de fase transformada en función de la temperatura, se pueden distinguir claramente los distintos puntos de la transformación. La transformación directa producida al disminuir la temperatura, es el cambio de la fase austenítica a la fase martensítica, que comienza a una temperatura  $M_s$  (Martensite start) y finaliza a una temperatura  $M_f$  (Martensite finish) cuando toda la fase austenítica se ha transformado a fase martensítica. La transformación inversa ocurre en el calentamiento desde una temperatura  $A_s$  (Austenite start), donde empieza la formación de la fase austenítica, hasta una temperatura  $A_f$  (Austenite finish) donde toda la fase martensítica se ha transformado a fase austenítica.



**Figura 1.6:** Fracción de fase transformada en función de la temperatura para una SMA en los casos: sin término elástico ni disipativo ( $\rightarrow$ ), con energía elástica pero sin término disipativo ( $\rightarrow$ ) y proceso real, con términos elásticos y disipativos ( $\rightarrow$ ).

En la figura 1.6, se pueden diferenciar tres casos distintos. El ideal, sin términos elásticos ni disipativos, donde la transformación tendría lugar a una temperatura exacta  $T_0$  (temperatura de equilibrio). Si se tiene en cuenta la presencia de un término elástico, la transformación se producirá en un intervalo de temperatura, en vez de a una exacta, pero el camino de la directa y la inversa será el mismo. Y en el caso real, donde además del intervalo de temperaturas producido por los términos elásticos, aparecerá una histéresis provocada por la pérdida de energía en los procesos disipativos.

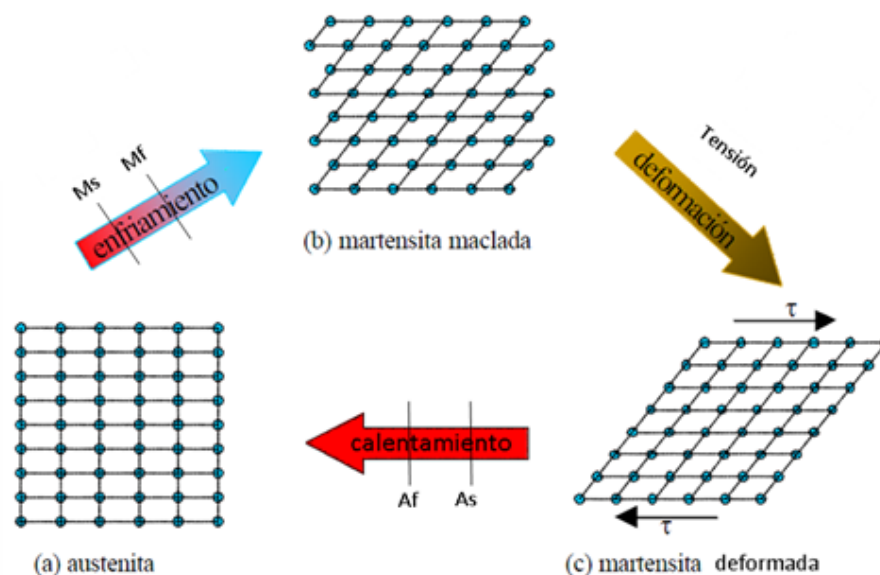
En la figura también queda representado que la transformación de austenita a martensita, y viceversa, no se sobreponen debido a la histéresis de la transformación, que se suele caracterizar por el ancho de histéresis. Por ello se cumple que  $A_s > M_f$  y que  $A_f > M_s$ . La magnitud de la histéresis depende de la aleación, pero normalmente el intervalo de temperaturas es entre  $20^\circ\text{C}$ - $40^\circ\text{C}$  para materiales con memoria de forma.

### 1.3.PROPIEDADES DE LAS ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA

Las aleaciones con memoria de forma disfrutan de unas propiedades que las distinguen de otros materiales gracias a las peculiares características de la transformación martensítica termoelástica que sufren. Estas propiedades se denominan termo-magneto-calóricas y entre las más importantes se pueden encontrar propiedades como el efecto memoria de forma, la superelasticidad o la deformación inducida por campo magnético.

#### 1.3.1. Efecto de memoria de forma

Como se ha comentado anteriormente, si a la fase martensítica de una SMA se le aplica una tensión, el material se deformará en el sentido del esfuerzo aplicado, debido a la deformación elástica de la martensita y al crecimiento de las variantes orientadas hacia dicho esfuerzo. Una vez producida la deformación, esta persistirá cuando se elimine la carga. Sin embargo, si el material se calienta hasta una temperatura mayor que  $A_f$ , se producirá la transformación martensítica inversa y con ella, la estructura atómica recobrará la orientación de la fase austenítica, lo que supone la recuperación de la forma original. Si el material, una vez alcanzada la temperatura  $A_f$ , es enfriado de nuevo por debajo de  $M_f$ , no sufrirá cambios y la memoria de forma puede ser sólo reactivada deformando la martensita otra vez. Este proceso de recuperación de la forma estructural de un material deformado mediante el aumento de temperatura se denomina *Efecto memoria de forma simple* (SME) [10].



**Figura 1.7:** Ilustración gráfica del efecto memoria de forma mediante la variación de temperaturas y la aplicación de un esfuerzo externo.

El efecto memoria de forma simple se representa en la figura 1.7. En la situación (a), a temperaturas mayores que  $A_f$ , el material se encuentra en la fase austenítica. Debido al descenso de la temperatura por debajo de  $M_s$ , se produce la transformación martensítica en la cual no existe un cambio de forma macroscópica, ya que se produce mediante un proceso de acomodación (b). Una vez alcanzada una temperatura menor que  $M_f$ , se aplica una tensión externa que deforma el material debido al crecimiento de las variantes orientadas favorablemente en el sentido del esfuerzo externo (c). Al retirar esta tensión existe una deformación residual que permanece constante en la estructura del material. Si se aumenta la temperatura por encima de  $A_f$ , se produce la transformación martensítica inversa con lo que desaparece la deformación del material y se recupera la estructura inicial (a).

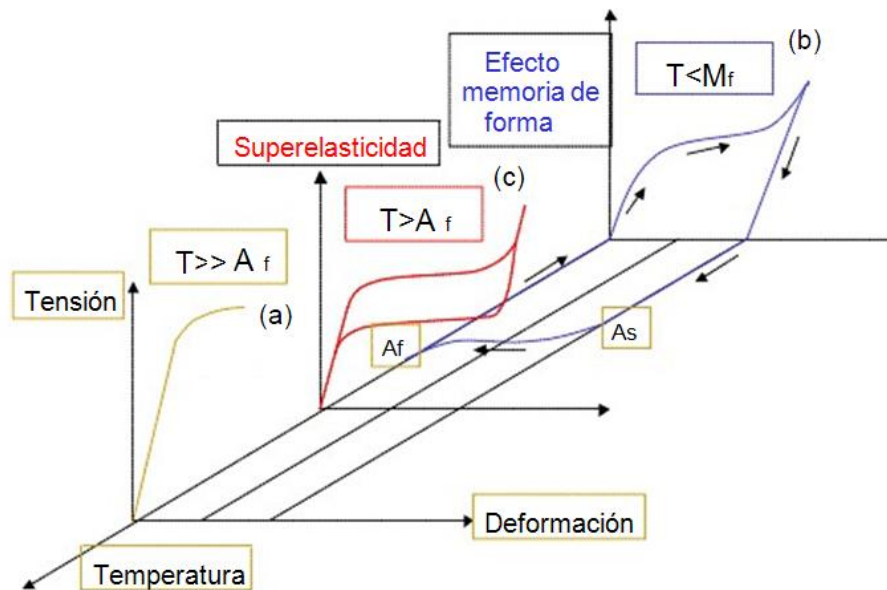
La formación de núcleos de martensita en la aleación se produce de forma no homogénea. Ahora bien, la creación de zonas preferenciales de nucleación, como defectos de red, precipitados, etc, pueden llegar a determinar la secuencia de la aparición de la martensita. Con la creación de estos lugares de nucleación y el anclaje de los mismos (*procesos de educación o entrenamiento*), es posible llegar a controlar el proceso de la transformación martensítica, tanto en el aumento como en la disminución de temperatura. Este proceso se denomina *efecto memoria de forma doble (TWSME)*.

### 1.3.2. Superelasticidad

Las explicaciones anteriores demuestran que el efecto memoria de forma es tanto térmico como mecánico.

Otra propiedad peculiar de las aleaciones con memoria de forma es la *superelasticidad*, consistente en la inducción de la transformación martensítica en la fase de alta temperatura mediante la aplicación de un esfuerzo externo [17]. Esto es posible debido a que el trabajo realizado por la fuerza externa contribuye a la fuerza responsable de la transformación. El aumento de la temperatura de transformación está restringido a las tensiones inferiores al límite elástico, donde es posible una transformación termoelástica reversible a temperaturas mayores que  $M_s$ .

Por lo tanto, una aleación con memoria de forma presenta superelasticidad cuando se induce la transformación martensítica mediante una tensión externa, en un rango de temperaturas superior a  $A_f$ , deformando el material. Una vez que el esfuerzo externo es retirado, se produce la transformación inversa desapareciendo la deformación y restaurándose la fase original (figura 1.8).



**Figura 1.8:** Diagrama tridimensional tensión-deformación-temperatura que muestra la deformación y el efecto memoria de forma de una SMA, deformada por debajo de  $M_f$ , por encima de  $A_f$  y por encima del límite elástico.

Observando la figura 1.8, en la curva (a) la temperatura está muy por encima de  $A_f$ , por tanto el material se comporta como un metal convencional que es tensionado hasta la rotura. En la curva (b) se ilustra el efecto memoria de forma: la aplicación de una tensión a una temperatura menor que  $M_f$ , causa una gran deformación que es totalmente recuperada con un simple calentamiento por encima de  $A_f$ . La curva (c) representa el fenómeno de la superelasticidad: se produce cuando la aleación es deformada al aplicar tensión en fase austenita, formándose una fase martensita provisional (inestable). Cuando se retira la tensión, el material vuelve automáticamente a recuperar la deformación sin necesidad de calentamiento siempre que se encuentre a una  $T > A_f$ .

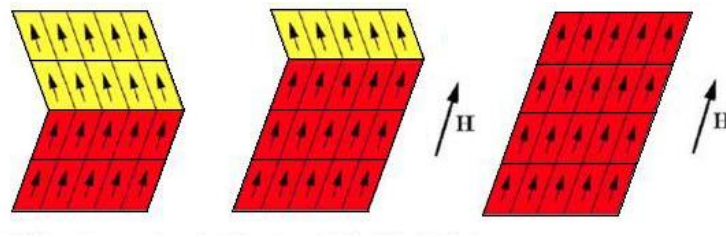
De esta manera, la deformación producida es totalmente recuperable, y además, se pueden llegar a obtener deformaciones mucho mayores que con materiales convencionales como los aceros. En algunos materiales que presentan este fenómeno de superelasticidad se han conseguido deformaciones del orden del 10%.

### 1.3.3. Efecto memoria de forma magnética

Las aleaciones que poseen transformación martensítica termoelástica y además son ferromagnéticas presentan unas características especiales debido al acoplamiento de sus propiedades estructurales y magnéticas. La transformación martensítica que sufren da lugar a una estructura de dominios magnéticos ligada a la estructura de variantes. Por lo tanto, si se aplica un campo magnético en la fase martensítica de la aleación se puede provocar la redistribución de variantes de martensita a causa de la reorientación de los momentos magnéticos. Este fenómeno se conoce como *deformación inducida por campo magnético (MFIS)* [7]. Solo se dará en martensitas termoelásticas que sean ferromagnéticas, por lo que tendrá lugar a temperaturas inferiores a la de transformación ( $M_s$ ) y a la de Curie ( $T_c$ ). También es posible incluso inducir la transformación martensítica mediante la aplicación de un campo

magnético a temperaturas superiores a  $M_s$ , pero el campo magnético necesario para conseguir un cambio de fase es enorme.

Cuando se aplica un campo magnético externo, la imanación tiende a rotar desde unas determinadas direcciones cristalográficas denominadas direcciones de *imanación fácil*, hacia la dirección del campo magnético. El parámetro de la imanación de saturación es muy importante ya que cuanto mayor sea, mayor será la tendencia a rotar hacia el esfuerzo externo. Si la energía de anisotropía es alta, las imanaciones están fuertemente fijadas a las orientaciones cristalográficas de cada variante. Si dicha energía de anisotropía es mayor que la energía de movimiento de las fronteras de variante, la aplicación de un campo magnético creará una diferencia de energía magnética a lo largo de la frontera entre variantes que ejercerá presión en la frontera y producirá el movimiento de las fronteras entre variantes, resultando una reorientación de variantes y creciendo aquellas que estén orientadas en la dirección del campo externo aplicado, como se puede apreciar en la figura 1.9. Esto se producirá siempre y cuando el campo aplicado sea superior a la tensión de demagnetización. Esta redistribución de dominios cristalinos, como consecuencia de la redistribución de dominios magnéticos supone una deformación macroscópica del material, que permanecerá incluso después de retirar el campo aplicado.



**Figura 1.9:** Reorientación de las variantes de martensita debido a la aplicación de un campo magnético externo ( $H$ ).

Por el contrario, si la anisotropía magnetocristalina es pequeña la aplicación de un campo magnético externo solo provocará la rotación de la imanación pero no el movimiento de las variantes.

La deformación inducida por campo magnético (MFIS) obtenida en las FSMA ha sido muy estudiada en estos últimos años. Se desconocía el nivel de deformación que se podía obtener mediante este efecto pero se esperaba llegar a un nivel de deformación en martensita ferromagnéticas similar al de las deformaciones asociadas al efecto de memoria de forma [18]. Este se pudo conseguir de forma experimental en el año 1996, lo que motivó un gran trabajo de caracterización y optimización de efecto MFIS [7].

La deformación obtenida con la aplicación de campo magnético, combinado con la rápida respuesta al campo magnético en comparación con la respuesta térmica, hacen muy interesante este fenómeno de cara a su aplicación práctica. La familia de las aleaciones de Ni-Mn-Ga es una de las más investigadas en todo el mundo dentro del ámbito de las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma. Sin embargo, todavía no se ha podido superar su excesiva fragilidad.



## 1.4.ALEACIONES Ni-Mn-Ga

En este apartado se van a describir las principales características de las aleaciones Ni-Mn-Ga con composición en torno a  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ , ya que este proyecto se basa en el estudio de esta aleación.

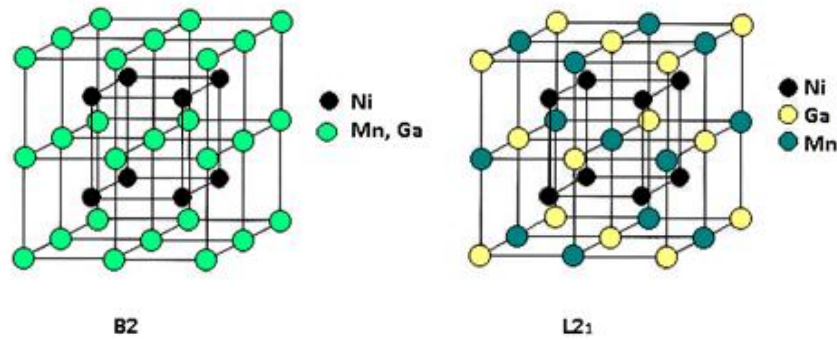
Las aleaciones que sufren una transformación martensítica han sido objeto de estudio durante muchos años. Dentro del grupo de los materiales que sufren este tipo de transformación se encuentran *las aleaciones Heusler*. Este tipo de aleaciones son compuestos intermetálicos ternarios con una composición estequiométrica, y las aleaciones derivadas de ellas con diferentes composiciones. Estas aleaciones Heusler poseen la peculiaridad de que pueden presentar carácter ferromagnético a pesar de que ninguno de los elementos que están presentes en su composición sea ferromagnético por sí solo, lo que las convierte en materiales muy interesantes para su estudio. En 1960 se comprobó que el compuesto  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  pertenecía a la familia de las aleaciones Heusler, por lo que se realizaron números estudios sobre ella [19-22].

### 1.4.1. Fases de alta temperatura

La mayoría de las aleaciones Heusler cristalizan en una estructura desordenada de tipo A2 (los tres elementos se sitúan en cualquier posición del cubo) y posteriormente sufren dos procesos de ordenamiento consecutivos,  $\text{A2} \rightarrow \text{B2}$  y  $\text{B2} \rightarrow \text{L2}_1$ , hasta alcanzar la estructura Heusler. Sin embargo, las aleaciones  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  solidifican directamente en una estructura B2 ya que su temperatura de transición  $\text{A2} \rightarrow \text{B2}$  es superior a su temperatura de fusión [23-26].

Se establece entonces que estas aleaciones solidifican en una estructura del tipo B2, denominada con orden atómico a primeros vecinos. En esta estructura los átomos de níquel se sitúan en el centro de un cubo, cuyos vértices están ocupados indistintamente por átomos de galio y manganeso. En la figura 1.10, se aprecian ambos átomos, los de níquel de color negro situados en el centro, y los de manganeso y galio de color verde, en los vértices del cubo.

Al continuar enfriando la aleación, esta estructura se transforma en una tipo Heusler con orden atómico a segundo vecinos ( $\text{L2}_1$ ). En la figura 1.10 se observa esta estructura, en la que los átomos de Manganeso están representados de color azul, los de galio de amarillo y los átomos de Níquel de color negro. Los átomos de níquel, al igual que en la estructura B2, se encuentran en el centro, pero los átomos de Galio y Níquel, a diferencia de los del B2, tienen su sitio fijado, lo que hace que el parámetro de red de la estructura sea el doble que el de la estructura B2, tal como se puede ver en la figura. En la aleación estudiada en este proyecto hay un mayor porcentaje de Manganeso que de Galio, por lo que una parte de Manganeso estará en los átomos de Galio.

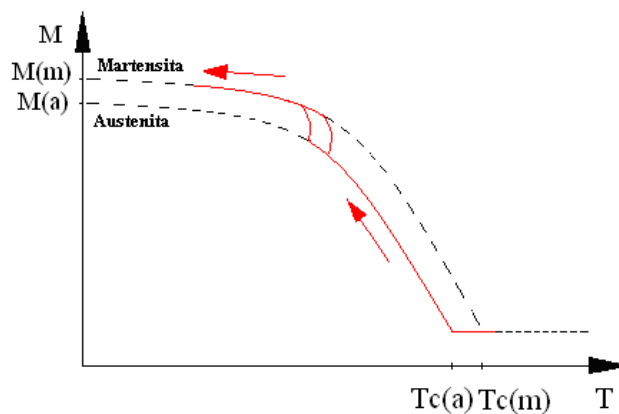


**Figura 1.10:** Representación de las estructuras B2 y L2<sub>1</sub> de la estructura austenítica (alta temperatura) en los sistemas .

### 1.4.2. Carácter ferromagnético

En las aleaciones Ni-Mn el momento magnético se localiza principalmente en los átomos de Mn. La familia de las aleaciones Heusler ternarias Ni-Mn-X muestra diferentes propiedades dependiendo del elemento X. El sistemas más estudiado es él Ni-Mn-Ga, aleación en la que se basa este proyecto.

En las aleaciones Ni-Mn-Ga, los momentos magnéticos en la fase martensítica son mayores que los momentos en la fase austenítica, de modo que la transformación martensítica se da entre una fase austenítica ferromagnética y una fase martensítica ferromagnética con mayor momento magnético. Esta transformación martensítica ferro-ferro se representa en la figura 1.11.



**Figura 1.11:** Representación de la transformación martensítica entre las curvas de imanación austenítica y martensítica en un sistema Ni-Mn-Ga

### 1.4.3. Influencia de la composición

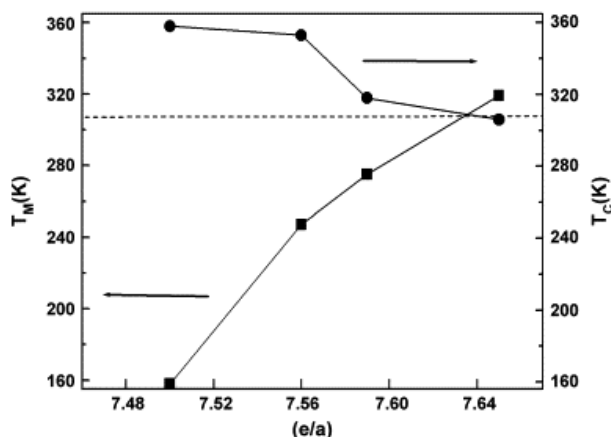
Se ha demostrado que la transformación martensítica no solo tiene lugar en la aleación estequiometría Ni<sub>2</sub>MnGa sino también en aleaciones con una composición entorno a la estequiometría. Al realizar cuantiosos estudios sobre diferentes composiciones se concluye que al alejarse de la estequiometría la temperatura de la transformación martensítica, y también la



temperatura de Curie, varían sustancialmente en cada una de ellas, mostrando una fuerte dependencia de la composición [27-28].

Estas aleaciones han sido estudiadas sistemáticamente en función del número medio de electrones de valencia por átomo (e/a) [29], mediante una fórmula (fig. 1.12) que incluye el número de electrones de valencia de cada elemento y el porcentaje de cada uno de ellos en la aleación. Para calcular e/a se considera que cada átomo contribuye con los elementos de las capas más externas de forma que el Ni ( $3d^8 4d^2$ ) contribuye con 10 electrones por átomo, el Mn ( $3d^5 4d^2$ ) con 7 y el Ga ( $4s^2 4p^1$ ) con 3.

$$e/a = \frac{10x(\text{Ni}_{\text{at}\%}) + 7x(\text{Mn}_{\text{at}\%}) + 3x(\text{Ga}_{\text{at}\%})}{(\text{Ni}_{\text{at}\%} + \text{Mn}_{\text{at}\%} + \text{Ga}_{\text{at}\%})}$$



**Figura 1.12:** Evolución de las temperaturas de transformación martensítica y Curie en función de la concentración de electrones en la banda de conducción.

En la fig. 1.12 se muestran las temperaturas de transformación martensítica y de Curie en función de e/a. Se puede ver como la temperatura de la transformación aumenta de forma considerable con e/a, mientras que la temperatura de Curie disminuye suavemente. Cabe destacar que hay un punto en e/a donde la transformación estructural y la magnética coinciden, observándose un comportamiento diferente por encima y por debajo de ese valor, tanto que por encima de ese valor la aleación será completamente paramagnética.

Con ayuda de la evolución de la temperatura de transformación en función de e/a, se ha elegido una composición de la aleación, la cual su transformación martensítica se diese entorno a la temperatura ambiente.

#### 1.4.4. Influencia del orden atómico

El ordenamiento atómico perfecto a segundos vecinos, tipo L2<sub>1</sub>, se da exclusivamente en la aleación estequiométrica Ni<sub>2</sub>MnGa. Al alejarse de la composición estequiométrica, el orden químico de estas aleaciones disminuye dando lugar a un cierto desorden atómico que puede afectar notablemente a las propiedades estructurales y magnéticas de las aleaciones, y por tanto, la temperatura de la transformación martensítica.

Se ha demostrado que la temperatura de la transformación martensítica y otros parámetros como la temperatura de Curie dependen fuertemente del orden atómico [30-33]. En particular, mediante la realización de sucesivos tratamientos térmicos de templado desde distintas

temperaturas, se ha demostrado que el grado de orden atómico  $L_{21}$  disminuye al aumentar la temperatura de templado. Además existen estudios que exponen que una muestra sometida a un tratamiento de templado, muestra un pico exotérmico a altas temperaturas debido al grado de desorden de la muestra [32]. Por otro lado se determinó que dichos tratamientos de templado también pueden influir en la anchura de la región de transformación pero que mantienen invariante la estructura martensítica.

También se ha comprobado que la temperatura de transformación martensítica aumenta conforme se va envejeciendo una muestra recién templada, a causa del incremento del grado de orden a segundos vecinos.

A pesar de los numerosos estudios realizados sobre estas aleaciones, no se han llevado a cabo muchos trabajos sistemáticos sobre la relación del orden atómico con las propiedades estructurales y magnéticas de los sistemas Ni-Mn-Ga. Es por ello que en este proyecto se va a estudiar la influencia del orden en dichas propiedades. Además existen pocas medidas de envejecimiento isoterma de esta aleación (en función del tiempo) por lo que este también va a ser también objetivo del proyecto. Se va estudiar el proceso de orden a través de la evolución de los parámetros termodinámicos en función de tratamientos térmicos isoterms en muestras templadas a distintas temperaturas.

## 1.5.OBJETIVOS

Este proyecto se va a centrar en el estudio de las aleaciones con memoria de forma ferromagnéticas Ni-Mn-Ga y en particular en el efecto de los tratamientos térmicos isoterms en la transformación martensítica y en las temperaturas características de dicha transformación.

Es base a lo expuesto anteriormente, el objetivo principal del proyecto es caracterizar la influencia del orden atómico en los parámetros termodinámicos de la transformación martensítica y la evolución del orden a temperatura constante a través de la variación de los valores de las variables termodinámicas en función del envejecimiento de la muestra.

Las características de la transformación martensítica se ven afectadas por la concentración de la aleación. Por ello, se determinará la composición adecuada para obtener una temperatura de transformación medible con el equipo disponible en el laboratorio.

En primer lugar, se llevará a cabo la elaboración de la aleación a partir de elementos puros y una vez obtenida la aleación optima, se comenzara con el estudio. El templado desde alta temperatura suele ser el tratamiento previo habitual. La austenita a alta temperatura está desordenada y mediante un templado suficientemente rápido se puede retener un cierto grado de desorden. Se ha observado una fuerte influencia del grado de orden de la fase austenita en las temperaturas de transformación martensítica. El grado de orden final depende de la velocidad de temple y puede ser modificado posteriormente mediante tratamientos térmicos isoterms a temperaturas intermedias. Este estudio es novedoso ya que si bien la influencia del orden ya ha sido analizada, como se ha comentado en el apartado 1.4.4, el estudio de la evolución del orden a temperatura constante en función de diferentes temperaturas de tratamientos térmicos de templado no se ha llevado a cabo hasta el momento.

En conclusión, los principales objetivos de este proyecto son:

- Elaborar una muestra  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$ , a partir de elementos puros (estas aleaciones no están comercializadas)
- Analizar la muestra elaborada mediante microanálisis de para determinar la composición final.
- Determinar las propiedades de la transformación martensítica.
- Realizar diferentes templados desde alta temperatura para la muestra y someterla a tratamientos térmicos isoterms.
- Estudiar la cinética de los procesos de ordenamiento.
- Determinar los parámetros termodinámicos de las transformaciones así como su evolución con los tratamientos térmicos isoterms.
- Análisis del orden atómico y su influencia en la transformación martensítica.

## 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

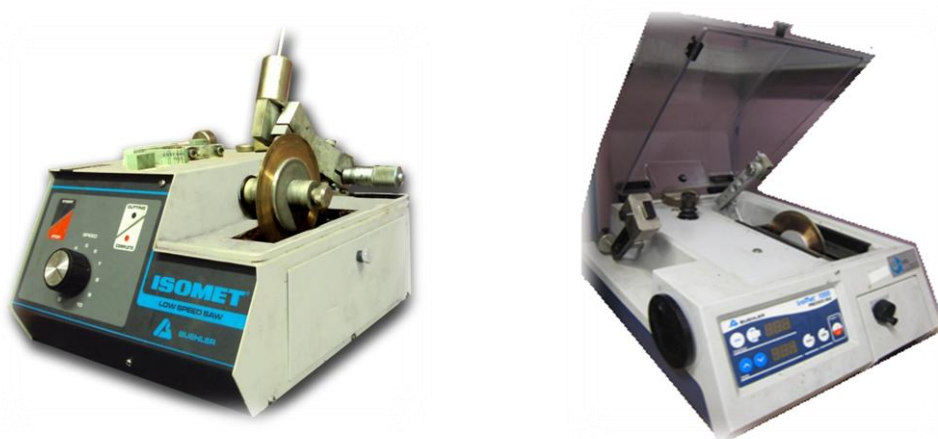
Para llevar a cabo los objetivos descritos anteriormente, se han empleado las técnicas y los equipos que se van a presentar a continuación.

### 2.1. ELABORACIÓN Y PREPARACIÓN

Todas las aleaciones estudiadas en este proyecto, han sido elaboradas en el laboratorio de Materiales del Departamento de Física de la Universidad Pública de Navarra, situado en el edificio de los Acebos.

#### 2.1.1. Horno de arco

El primer paso es realizar la aleación ternaria a partir de elementos puros, preparados y cortados en sus justas proporciones para obtener la composición deseada. Para el corte de los elementos puros así como para la muestra una vez homogenizada se han utilizado dos tipos de sierra, una Buehler Isomet Low speed Saw y una Buehler Isomet 1000 Precision Saw, como queda ilustrado en la figura 2.1. La primera es más lenta pero tiene una anchura de disco de corte menor, consiguiendo cortes más finos con poca pérdida de material. Utiliza agua como refrigerante, mientras que la segunda utiliza aceite. En ambas se comienza a cortar a pocas revoluciones y sin peso, hasta que el disco realiza una pequeña hendidura, para evitar la rotura de este. A partir de entonces se puede ir añadiendo peso y aumentando las revoluciones. Cuando se aproxima el final del corte es conveniente ir retirando peso y controlar las revoluciones (a fin de evitar la rotura).



**Figura 2.1:** Sierras Buehler Isomet Low speed Saw y Buehler Isomet 1000 Precision Saw, respectivamente.

Para la elaboración de la aleación se ha utilizado un horno de arco Edmund Bühler MAM-1. Es un dispositivo que produce un arco eléctrico mediante la transferencia de electrones entre un electrodo móvil y el material a fundir. Se pone en contacto el ánodo con el cátodo hasta que se produce el arco eléctrico buscado, que puede alcanzar temperaturas de 3500°C, provocando la fusión de los elementos puros situados en el crisol.



**Figura 2.2:** Imagen del horno de arco eléctrico utilizado, con detalle de la base o crisol en la que se depositan los elementos a fundir.

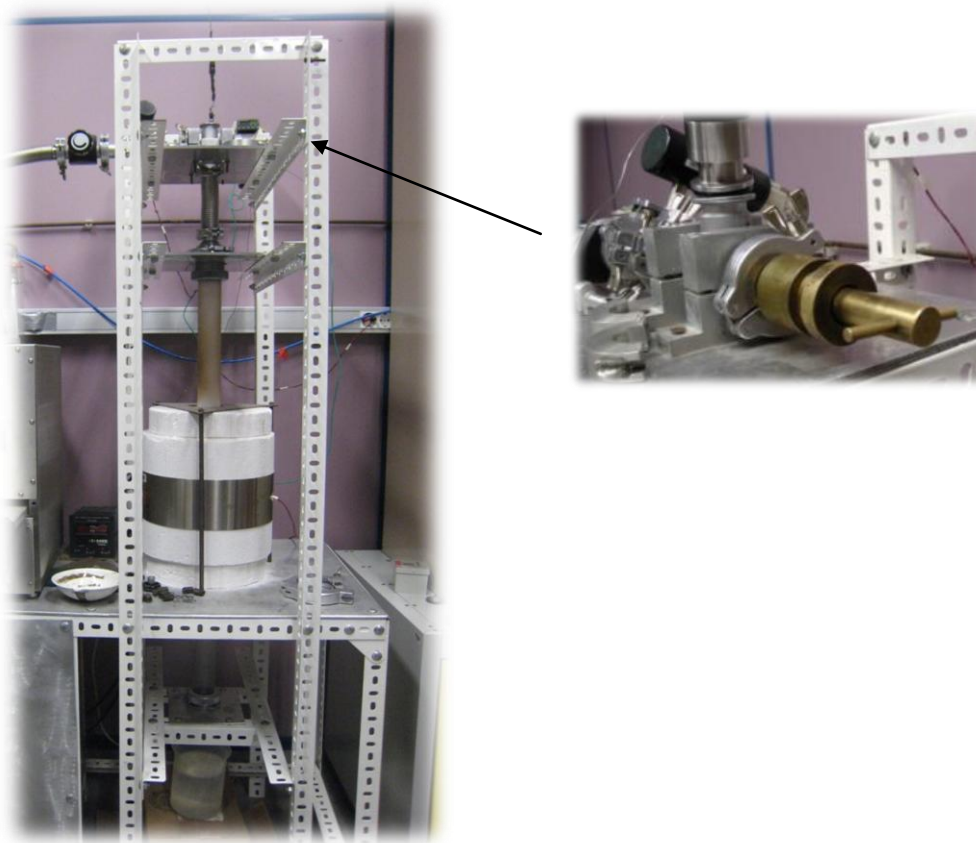
El proceso a seguir para su correcta utilización es sencillo. Se introducen los metales en la pletina (detalle de la figura 2.2) y se cierra herméticamente donde una campana de cristal nos permite seguir viendo el interior. A continuación es necesario hacer vacío para evitar que el metal se oxide con el aire e introduce Argón (a presión de 1,5 bar) para intentar conseguir una atmosfera inerte y evitar problemas. El proceso es repetido tres veces para conseguir una atmosfera perfecta. A continuación, se coge el cátodo manipulado por un “joystick” y se hace contacto en el ánodo levemente hasta que salte el arco de electrones, y se retira inmediatamente para no dañar el ánodo. Se atacan los trozos de los metales con el arco hasta conseguir una fusión de estos. Posiblemente, no se consiga la homogeneidad requerida en una primera fusión, por lo que será necesario realizar la fusión en varias etapas. Se abre la pletina del arco, introduciendo aire para poder abrirla, se recolocan los fragmentos de los metales y se realiza de nuevo el proceso para que poco a poco los trozos de los metales se vayan fundiendo mejor y la fusión sea todo lo homogénea posible tome forma de pastilla.

### 2.1.2. Horno vertical

Como en el horno de arco el enfriamiento es direccional y no homogéneo, es necesario someter la muestra a tratamientos térmicos de alta temperatura para conseguir una homogeneidad composicional adecuada, ya que como se ha dicho anteriormente la composición de la aleación influye en sus propiedades. Por otro lado, el objetivo de este proyecto es principalmente el estudio de la evolución del orden atómico a temperatura constante en función de diferentes temperaturas de tratamientos térmicos de templado. Por tanto se han llevado a cabo diferentes tratamientos térmicos.

- **Homogeneización:** Este proceso ha consistido en un tratamiento a 900°C durante cuatro horas, con enfriamiento lento de las muestras hasta temperatura ambiente.
- **Templado:** Las muestras han sido sometidas a tratamientos de recocido durante 0,5 horas desde una temperatura de 900°C hasta 600°C (en intervalos de 100°C) seguidos de templados en agua a 0°C, para conservar la estructura de la temperatura de templado.

Como ya se ha mencionado antes, estos dos procesos se han llevado a cabo en un horno vertical de cuarzo (fig. 2.3). Este consta principalmente de un tubo de cuarzo de aproximadamente un metro de longitud, en posición vertical, por donde se introducen las muestras enrolladas en un alambre Kanthal (que se utiliza para tratamientos a alta temperatura) que cuelga de un pasador colocado en la parte superior del tubo hasta un arrollado eléctrico que se calienta mediante el paso de corriente eléctrica que calienta la pieza por el efecto Joule.



**Figura 2.3:** En la parte izquierda, imagen del horno vertical en su totalidad y en la derecha, detalle ampliado del pasador que sujeta la muestra mediante el hilo de Kanthal.

La medición de la temperatura se realiza mediante dos termopares. Uno de ellos determina la temperatura que queremos alcanzar (controlador de temperatura) y el otro muestra la temperatura real en el centro del interior del tubo. El horno está limitado a la temperatura de fusión del tubo de cuarzo, por lo que se pueden hacer tratamientos térmicos hasta 1000°C sin problema. Los templados se ejecutan tirando del pasador y dejando caer la pieza dentro de un vaso de agua a 0°C situado en la salida inferior. Este horno consta también de una bomba para vacío en el interior del horno entono a una presión de 2,2x mbar en presión absoluta,



quitando así el aire y evitando la oxidación de la pastilla con el oxígeno a alta temperatura. Acto seguido se apaga la bomba de vacío y con una llave intermedia se introduce Argón a 1bar en el horno para trabajar en una atmósfera inerte.

### Preparación de muestras:

La preparación de las muestras es distinta dependiendo del estudio que se vaya a realizar a posteriori. Cada vez que las muestras se tratan con el horno vertical, éstas deben ser lijadas para eliminar la película de óxido que se forma. Se usan lijas BUEHLER Grit P400.

Si el tratamiento posterior va a ser la observación precisa de las características estructurales de la muestra a través de un microscopio óptico, el lijado debe ser mucho más óptimo para que la imagen que dé el microscopio sea lo más nítida posible, por lo que se usarán distintas lijas con un tamaño de grano cada vez menor, con el objetivo de pulir cada vez más la superficie. Se comienza por una lija relativamente gruesa, BUEHLER Grit P400, hasta una de P4000. Después se continúa con paños con polvos de diamante, empiezan a partir de 6 micras (6, 3, 1, ½, ¼, y 0,05) y con ellas es preciso darles un uso especial para mantenerlas siempre limpias. Los paños contienen micro partículas de diamante, que actúa como componente limador. En el cambio de paño a otro paño con un grano más fino, se deberá limpiar la muestra con acetona, para evitar el paso de partículas más grandes al paño fino, perdiendo así su utilidad.

## 2.2. CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA

A lo largo del trabajo de investigación se han empleado diversas técnicas de caracterización microestructural, estructural y magnética de la aleación.

### 2.2.1. Análisis microestructural

Para realizar el estudio de la microestructura de la aleación se ha usado un microscopio óptico Olympus y Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) del servicio de apoyo a la investigación (SAI).

Para realizar un microanálisis con el Microscopio electrónico de barrido es necesario realizar un proceso de encapsulado de estas (Figura 2.4). Para ello se usa resina y endurecedor de la marca “Buehler epoxicure resin and hardener”, con una proporción de 5 y 1 respectivamente. Se obtiene un cilindro de resina duro y translúcido que contiene en su interior las muestras de la aleación a analizar. En un recipiente con forma cilíndrica, se colocan en la base las muestras a analizar y a continuación se vierte la mezcla anteriormente mezclada. Se deja reposar hasta que solidifica, se extrae el cilindro translúcido del recipiente y ya está preparado para su correspondiente proceso de análisis.



*Figura 2.4: Imagen de las muestras ya encapsuladas para realizar los debidos microanálisis.*

## Microscopio óptico:

Todas las medidas de visualización de la muestra se han hecho con el Microscopio óptico OLYMPUS BX51X de luz polarizada e interferometría Nomarski con pletina calentamiento-enfriamiento (Linkam THMS600), situado en el mismo laboratorio.

Este microscopio posee tres mandos con los que se puede regular la intensidad de la luz proyectada, el enfocado mediante una manilla giratoria y cuatro lentes de 50, 100, 200 y 500 aumentos. También cuenta con un porta muestras regulable en altura y posición mediante tres manillas giratorias.



*Figura 2.5: Imagen del microscopio óptico y del equipo encargado de calentar y enfriar la pletina.*

El microscopio óptico se encuentra conectado a un programa de ordenador, el Linksys 32, donde se visualiza la imagen que se ve a través de los oculares y se pueden realizar fotografías para almacenarlas e incluso crear videos.

Se necesita un equipo complementario ya que para que la aleación transforme hace falta variar la temperatura a la vez que se tenga la muestra en el campo de visión de las lentes para poder visualizar el cambio. Se cuenta en el laboratorio con un equipo para ello, compuesto de una pletina LINKAM THMS600 en la cual se puede encerrar la muestra herméticamente, se puede colocar debajo de las lentes y tiene un cristal que permite ver la muestra para hacer el estudio correspondiente. Esta pletina está conectada a dos controladores de temperatura (CI94 y LNP) y a su vez a un “Dewar” que contiene nitrógeno líquido, los cuales en su conjunto forman el sistema que hará variar la temperatura en el interior de la pletina, y que está controlado mediante el ordenador con el mismo programa que se ha mencionado anteriormente.

El equipo es capaz de disminuir la temperatura de la pletina hasta unos  $-170^{\circ}\text{C}$ , ya que usa como refrigerante nitrógeno líquido. El nitrógeno se hace circular a través de la pletina para reducir la temperatura de la muestra. Para el procedimiento de calentamiento se dispone de una



entrada eléctrica a la pletina que por efecto Joule puede calentar la muestra hasta unos 600°C. De la misma forma se puede controlar la velocidad de calentamiento o de enfriamiento mediante el equipo indicado.

### **Microscopio electrónico de barrido:**

El microscopio electrónico de barrido JSM-5610LV estima el porcentaje atómico de cada componente en la aleación creada, con lo que se puede conocer con exactitud la composición de las muestras. También se pueden obtener imágenes de muy alta resolución lo que significa que características especialmente minúsculas en la muestra pueden ser examinadas. Este equipo se encuentra en el Servicio de apoyo a la Investigación (S.A.I.), en el edificio El Sario dentro del campus de la Universidad Pública de Navarra.



**Figura 2.6:** Microscopio electrónico de barrido JSM-5610LV del Servicio de Apoyo a la Investigación utilizado para la caracterización microestructural de la aleación

Este dispositivo se ha usado para hacer microanálisis y micrografías a la aleación.

El funcionamiento del microscopio se basa en la incidencia sobre la muestra con un haz de electrones acelerados, que va barriendo la superficie a analizar. Un detector capta la cantidad de electrones emitidos por la muestra, y forma imágenes con las variaciones de contraste. Este tipo de microscopio, cuenta con una gran ventaja con respecto a los microscopios ópticos convencionales ya que tiene una gran profundidad de campo la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

### **2.2.2. Análisis termo-magnético**

Durante el desarrollo del proyecto de investigación sobre la FSMA se han utilizado varias técnicas para caracterizar la aleación de forma térmica y magnética. El estudio mediante estos dispositivos se ha llevado a cabo en el laboratorio del Departamento de Física de la UPNA.

## Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC):

El calorímetro diferencial de barrido (DSC) modelo TAQ100, es el principal equipo que se ha utilizado para el análisis térmico de la aleación. Este dispositivo de análisis termoanalítico posee dos termopares muy sensibles con un portamuestras cada uno o PANS (idénticos, de igual masa, para no alterar la medida), uno completamente vacío y el otro donde se colocará la muestra a analizar. El calorímetro suministra calor a ambos pans y hace una comparativa entre el pans vacío y el que contiene la muestra, midiendo la diferencia de potencia calorífica aplicada entre los dos termopares para que no exista diferencia de temperaturas entre ellos y varíe de forma constante. Esta comparativa se realiza en procesos de subida o de bajada de temperatura, en este caso de 10°C por minuto, y es capaz de realizarlos a temperaturas desde -90 °C hasta 400°C. Además es necesaria la utilización de gas inerte, ya que para evitar la oxidación de la aleación durante el proceso se necesita un suministro de nitrógeno a una presión de 1 bar en el calorímetro.

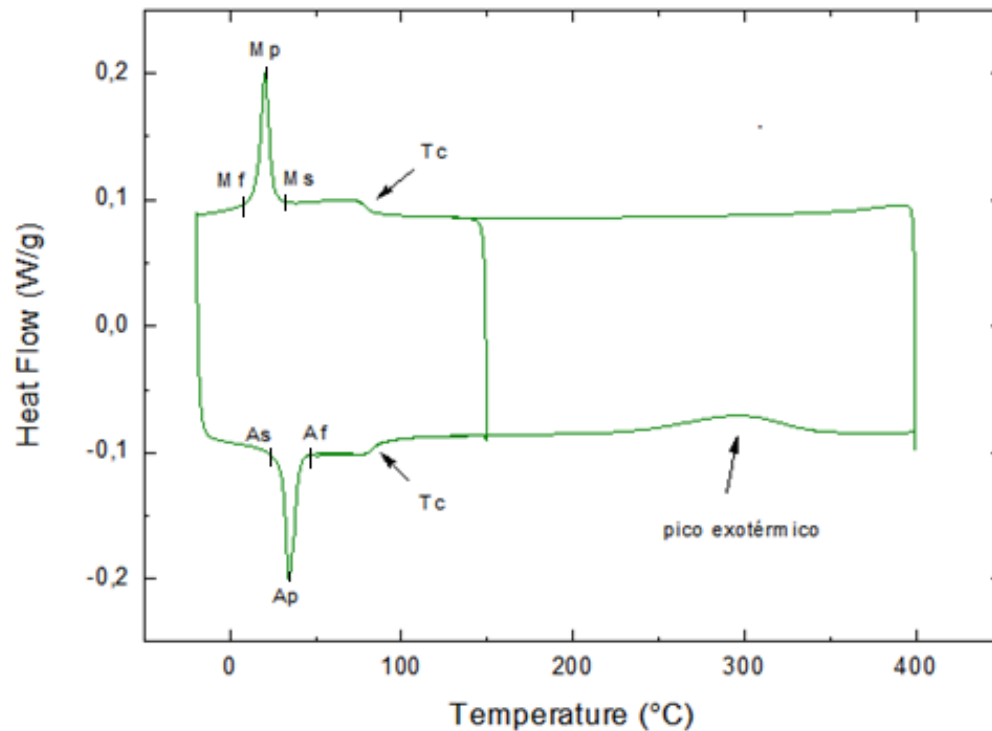


**Figura 2.7:** Dispositivo DSC TAQ100 utilizado en el proyecto.

Durante el proceso, si la muestra no sufre ningún tipo de transformación, no existirá diferencia de potencia calorífica entre ambos y se representará mediante una línea recta, pero si la muestra experimenta una reacción química o una transformación, será necesario suministrar al termopar de la muestra una potencia calorífica diferente de la referencia para que la variación de temperatura en ambos sea constante, ya que hay que tener en cuenta la potencia para incrementar la temperatura y la necesaria para la transformación (Calor latente). Debido a esto, si el proceso que sufre la muestra es exotérmico se demandará un menor flujo de calor en la muestra que en el vacío, por el contrario, si el proceso es endotérmico el flujo de calor requerido en la muestra será mayor que en el de referencia. El proceso realizado durante el análisis se muestra mediante una gráfica por medio del programa Universal Analysis. La variación de potencia calorífica entre los dos termopares se verá reflejada en la gráfica en forma de pico.

Además de detectar las transformaciones de un material también se pueden caracterizar las temperaturas a las que ocurren y los cambios de entalpía asociados a ellas. La transformación martensítica, al ser una transformación de primer orden, se ve reflejada como un pico donde se puede calcular su temperatura, variación de entalpía y entropía, pero también es posible detectar

transformaciones de segundo orden. Es el caso de la transición magnética, transición del estado paramagnético al ferromagnético y viceversa, donde el cambio de entropía magnética provoca un cambio en la capacidad calorífica del material que hace que la línea base del termograma se desplace levemente. Todos estos procesos se muestran en la siguiente figura.



**Figura 2.8:** Termograma de una muestra de la aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$ , AQ 900 °C, ciclada entre -20 °C y 400 °C donde se muestran los parámetros que se pueden obtener con este dispositivo.

Como ilustra la figura 2.8 se puede obtener la temperatura de austenita start ( $A_S$ ) y finish ( $A_F$ ), temperatura de martensita start ( $M_S$ ) y finish ( $M_F$ ), temperatura del pico de transformación martensítica en la rampa de enfriamiento (Martensitic peak,  $M_P$ ) y en la de calentamiento (Austenitic peak,  $A_P$ ), entalpías específicas de los picos de la transformación martensítica ( $\Delta H$ ), histeresis térmica entre estos picos ( $A_P - M_P$ ) y temperatura de Curie ( $T_C$ ).

### Magnetómetro SQUID:

El análisis magnético de las muestras, se ha realizado mediante un magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) Quantum Design MPMS XL-7 (Figura 2.9). Con este equipo es posible caracterizar la imanación y la susceptibilidad de pequeñas muestras en un amplio rango de temperaturas (1.7K a 300K) y de campos magnéticos (0 a 7T). Es necesario resaltar que, debido a la complejidad de la técnica, la manipulación del SQUID ha sido realizada por un técnico del departamento.

En el caso concreto de este proyecto, el dispositivo ha sido usado únicamente para medir la imanación de saturación de distintas muestras envejecidas a una misma temperatura, con el fin de analizar la relación entre la imanación y el orden atómico.



**Figura 2.9:** Imagen del magnetómetro utilizado.

## 2.3. TRATAMIENTOS TÉRMICOS ISOTERMOS

El principal tratamiento térmico realizado en este proyecto ha sido el envejecimiento a temperaturas constantes, de muestras templadas a diferentes temperaturas. Se han llevado a cabo con el siguiente equipo.

### **Horno de sal:**

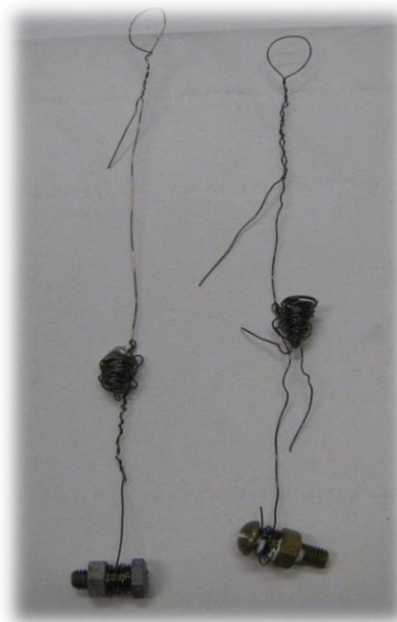
El horno de sales (Fig. 2.10) es un dispositivo que consta de un depósito de crisol donde se encuentran las sales a fundir. Las sales usadas en este tratamiento han sido THERMISOL RV275, exentas de cianuro, propias para temperaturas entre 150-500°C. El calentamiento del crisol tiene lugar mediante resistencias eléctricas que se controlan desde el exterior con regulador electrónico con termopar para lograr una temperatura determinada. Cuenta también con un termopar sumergido en las sales para determinar la temperatura exacta del interior.

El funcionamiento en sí del horno es sencillo. Únicamente se marca la temperatura que se quiere alcanzar, y cuando el horno se estabiliza, ya se puede comenzar con los tratamientos isotermos. Una de las pocas desventajas de este dispositivo, es que puede tardar demasiado tiempo en estabilizarse en una determinada temperatura, por lo que puede interrumpir el proyecto. Pero por el contrario le compensan una serie de ventajas debidas al elevado calor específico de las sales, y por ello ha sido el dispositivo elegido. Manifiesta una precisión de temperatura excelente, la transferencia de calor a la muestra es perfecta y su manejo no es complicado.



**Figura 2.10:** Imagen del horno de sales utilizado.

A la hora de llevar a cabo los tratamientos térmicos en este horno, ha sido necesaria la creación de unos portamuestras, debido al pequeño tamaño de la muestras a analizar. Se han realizado una especie de cestas con hilo Kanthal (que se utiliza para tratamientos a alta temperatura), donde se introducen las muestras y después son llevadas al horno (Figura 2.11).



**Figura 2.11:** Portamuestras realizados con hilo Kanthal para el uso del horno de sales.

### 3. ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN

En esta sección del proyecto se describen todos los pasos realizados para crear la aleación en la que se basa este proyecto. Además de la elaboración, también se expone la optimización de la aleación hasta conseguir los resultados esperados y por últimos la caracterización de la muestra final, con la que se realizaran los tratamientos.

#### 3.1. ELABORACIÓN

El primer objetivo de este de este proyecto es la realización de la aleación con la que se va a trabajar. Es una aleación ternaria compuesta de Níquel (Ni), Manganeseo (Mn) y Galio (Ga), que va a ser elaborada en el laboratorio debido a que no se encuentra disponible en el mercado la aleación que se quiere obtener. Por lo que se necesitan los materiales puros por separado para su posterior fusión.

La muestra que se pretende conseguir tiene una composición de un 50% de Níquel, un 28% de Manganeseo y un 22% de Galio en porcentaje atómico. La elaboración de la muestra se va a realizar va a ser en base a los gramos de cada material. Para ello se debe hallar la relación de pesos a partir del porcentaje de cada elemento y su correspondiente masa molecular (Ni: 58,69 g/mol; Mn: 54,94 g/mol; Ga: 69.72 g/mol).

Elemento	Relación de peso
Ni	$0,50 \times 58,69 = 29,345 \text{ g}$
Mn	$0,28 \times 54,94 = 15,383 \text{ g}$
Ga	$0,22 \times 69,72 = 15,338 \text{ g}$

**Tabla 3.1:** Tabla de la relación de pesos necesarios para obtener la aleación precisa.

Una vez hallada la relación de pesos, ya se puede comenzar a cortar los elementos. Como el Níquel es elemento más difícil de cortar y adquirir un peso exacto, se va a tomar como referencia, cortando aproximadamente unos 5 gramos y hallando la proporción de los otros dos elementos en función del níquel. Por tanto se corta el níquel con ayuda de una sierra Buehler Isomet 1000 Precision Saw refrigerada con aceite, y se obtiene una porción de níquel de 5.3196g, que se toma como referencia. A continuación se calculan las cantidades proporcionales de Manganeseo y Galio, mediante sencillas reglas de tres y se obtienen los pesos teóricos de cada elemento. Estos son los cálculos y los datos reales medidos de cada material:

Elemento	Proporción teórica	Medida real
Ni	5319,6 mg	5319,6 mg
Mn	2788,6 mg	2789,4 mg
Ga	2780,4 mg	2782.4 mg

**Tabla 3.2:** Datos teóricos de la masa de cada elemento y de la masa real utilizada en el proyecto.

Cuando se consigue un peso bastante aproximado al ideal de cada uno de los elementos (2º columna de la tabla 3.2), se procede a su fusión para formar la aleación buscada utilizando el horno de arco. Como ya se ha argumentado en el apartado de técnicas experimentales, el proceso de fusión para la formación de la pastilla es progresivo, por lo que se tendrá que repetir varias veces. En este caso el proceso de fusión se ha realizado ocho veces consecutivas hasta que la muestra ha adquirido un buen aspecto. Algo que también se ha ido comprobando durante la fusión de la pastilla ha sido su carácter magnético, ya que se sabía con anterioridad que la aleación buscada debía de ser ferromagnética. Esta propiedad de la aleación ha sido comprobada en el mismo laboratorio con un imán del que se disponía, presentando magnetismo desde las primeras fusiones.



*Figura 3.3: Imagen de la pastilla durante el Proceso de fusión en el horno de arco.*

Una vez obtenida una aleación que presenta buen aspecto, se corta la pastilla y se observa que tiene poros, por lo que no se ha fundido todo correctamente. De nuevo se vuelve hacer una fusión en horno de arco.

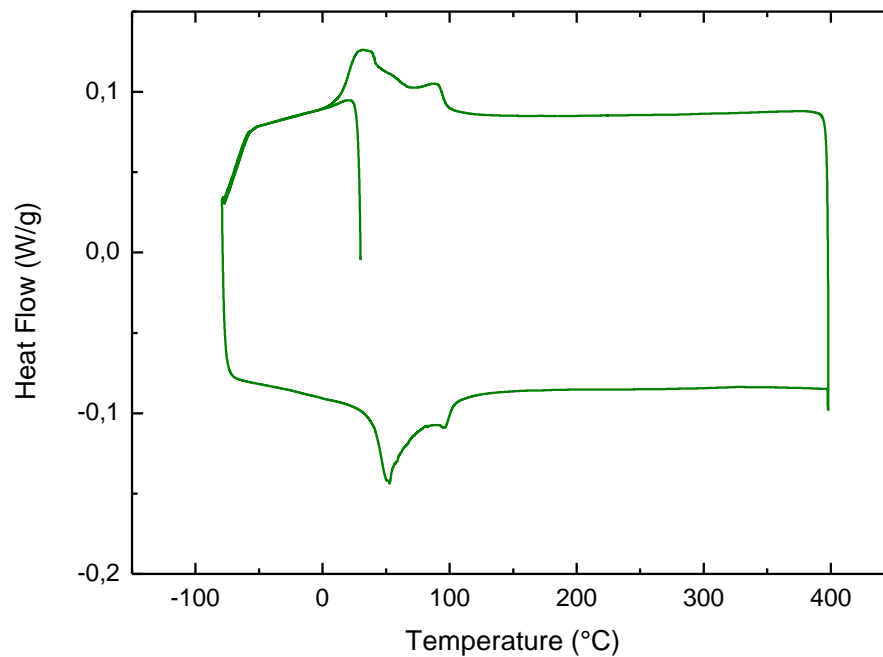
Al obtener la pastilla de la aleación ya formada y preparada tras los sucesivos procesos de fusión en el horno de arco, es necesario un homogeneizado en el horno vertical antes de comenzar con la caracterización de la muestra. Se introduce la pastilla en el horno vertical, se deja durante dos horas a 900°C y posteriormente se procede a un enfriamiento lento.

### 3.2.OPTIMIZACIÓN

Tras realizar el homogeneizado en el horno vertical se realiza un primer análisis en el DSC, ya que es la forma más rápida de comprobar si la aleación presenta transformación martensítica y por tanto no tiene problemas estructurales.

Se corta un disco de la pastilla, del cual se obtiene una pequeña muestra y se le realiza un análisis entre -80°C y 400°C, abarcando un gran intervalo de temperaturas ya que no se sabe cual va a ser el resultado. El termograma obtenido es el siguiente:

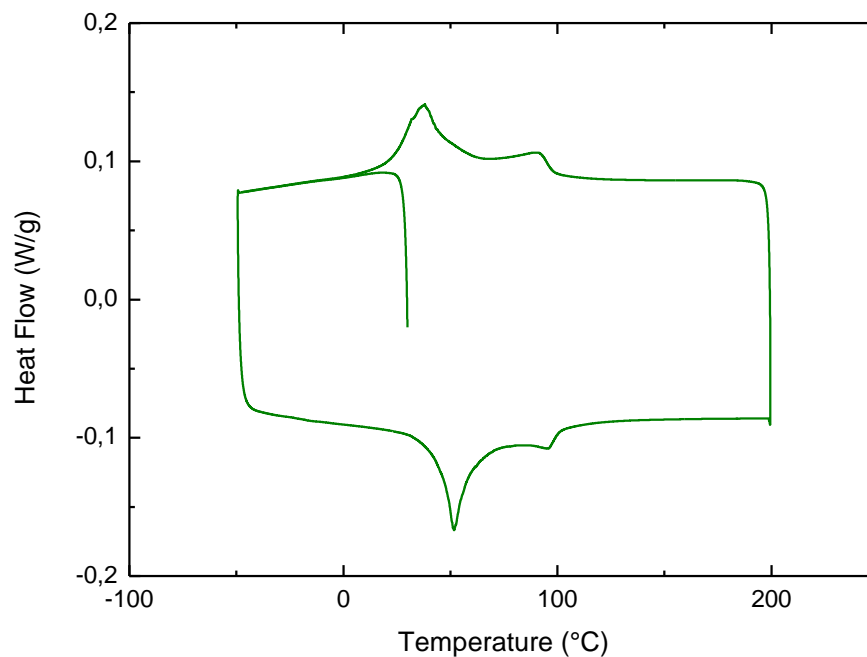




**Figura 3.4:** Termograma DSC de una muestra “As Cast”, homogenizada durante 2h a 900°C.

Como se puede apreciar en la figura, si que se produce transformación martensítica, aunque no está muy bien definida. También se observa otro pico que puede ser la transición magnética. Para poder afirmar con seguridad lo que ocurre, es necesario realizar otro análisis en el DSC de una muestra diferente, para poder comparar y así saber si la aleación es homogénea.

Por ello se coge otra muestra diferente del disco y se lleva al DSC para realizarle un análisis entre un menor rango de temperaturas, debido a que ya se sabe donde transforma.

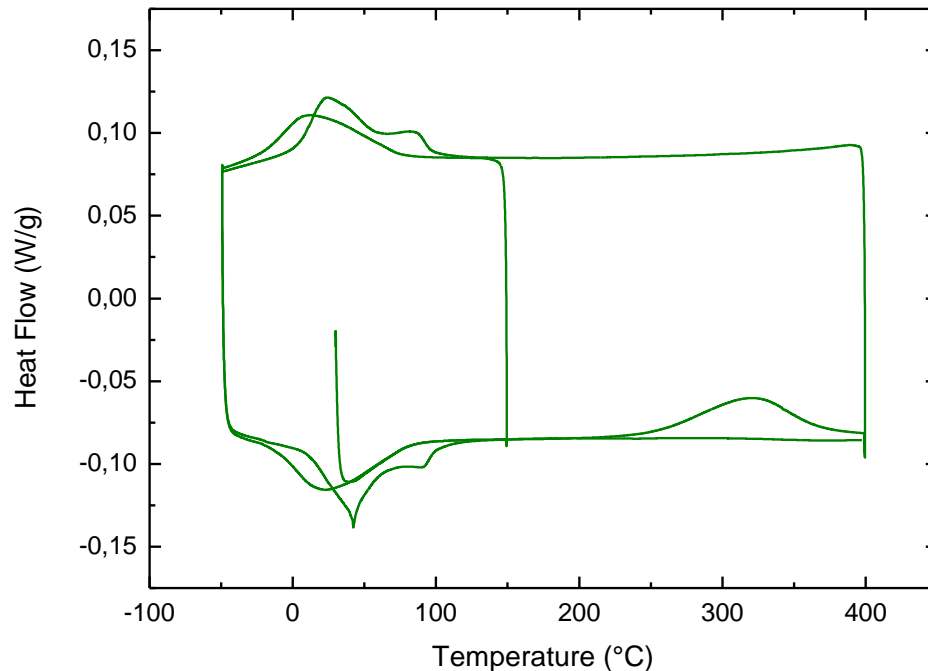


**Figura 3.5:** Termograma de una muestra recién fundida, y homogenizada a 900°C durante 2h.

Comparando ambos termogramas se podría decir que la aleación parece correcta y homogénea, ya que para dos muestras diferentes la transformación martensítica ocurre en ambas



entorno a los 37°C y la temperatura de Curie entorno a 92°C. Pero no pareciendo suficientes estos análisis, se decide templar otro disco nuevo de la pastilla para observar que ocurre. Se realiza un recocido a 800°C durante media hora y se temple en agua a 0°C. A continuación se lleva al DSC y se obtiene el termograma de la fig 3.6:

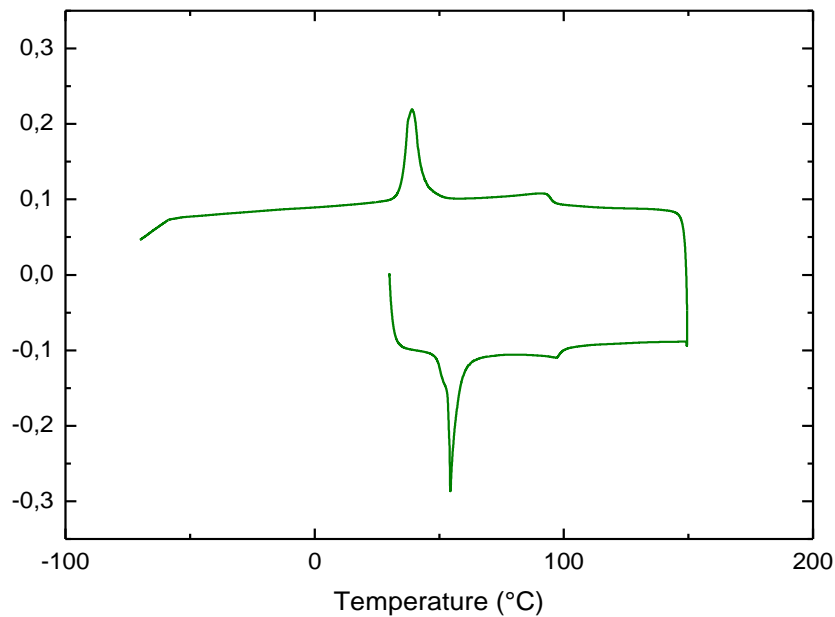


**Figura 3.6:** Termograma de una muestra templada desde 800°C, donde debido al temple se puede observar que la transformación martensítica tiene lugar a una temperatura menor, que después de producirse el proceso exotérmico de orden.

En este análisis se observa que si existe transformación martensítica pero tiene lugar a una temperatura más baja que en los dos anteriores. Además, el segundo ciclo de calentamiento hasta 400°C, después de pasar el pico exotérmico, la transformación no muestra transición magnética. Por lo que estos resultados nos llevan a pensar que la muestra no es del todo homogénea.

Por tanto después de realizar estos tres análisis, se llega a la conclusión de que la muestra no es homogénea y por ello es necesario volver a fundir toda la aleación. Se vuelven a agrupar todas las muestras que se habían cortado y se funden de nuevo en el horno de arco hasta reconstruir de nuevo la pastilla. En esta ocasión solo con dos fusiones la aleación queda lista para su próximo tratamiento.

Antes de volver a realizar otro análisis, es necesario homogenizar la muestra de nuevo. En este caso será durante 4 horas a 900°C, para evitar errores, con su correspondiente enfriado lento. Ya homogenizada, se extrae una muestra y se realiza un análisis térmico en el DSC.



**Figura 3.7:** Termograma de una muestra de la aleación refundida y homogenizada a 900°C durante 4h.

A diferencia de los anteriores termogramas, es este, la transformación martensítica es mucho mas clara, los picos están muy definidos, algo difícil de conseguir sin tener que hacer ninguna rectificación, se observa claramente la histéresis térmica y las temperaturas de Curie se observan claramente. También se comprueba el carácter ferromagnético de la aleación.

Según este análisis, la transformación martensítica directa tiene lugar a unos 39°C. Gracias a la influencia de la composición en la transformación martensítica, descrita en el apartado 1.4.3., se sabe que para la aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$ , la transformación debe ocurrir en un rango de temperaturas entorno ambiente, lo que ayuda a comprobar si la aleación es correcta y si la composición final de la aleación se acerca a la inicial, ya que se pueden evaporar elementos en la fusión en el horno de arco. Como en este caso ocurre a 39°C, es decir que no se aleja de la temperatura ambiente y el análisis térmico obtenido es bastante bueno, se toma como correcta esta aleación y se procede a su caracterización.

### 3.3.CARACTERIZACIÓN

Una vez elaborada y optimizada la muestra, se corta un disco de la pastilla y se envía al Servicio de Apoyo a la Investigación (S.A.I.), donde examinarán la muestra y con ayuda del microscopio electrónico de barrido hallarán la composición exacta de la aleación.

Al obtener los resultados, se comprueba que la composición final de la aleación no discrepa mucho de la ideal y por ello no es necesario ningún tipo de rectificación.

Elemento	Porcentaje	Porcentaje Final
Ni (% at)	50	49,9
Mn (% at)	28	29,2
Ga (% at)	22	20,9

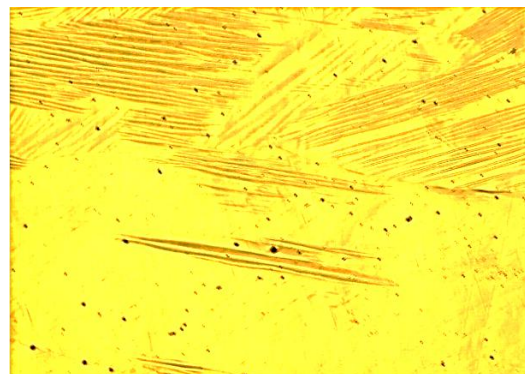
**Tabla 3.8:** Tabla de porcentajes atómicos nominales y finales.

Otra forma de caracterizar la aleación es con la ayuda del microscopio óptico, del que se disponen en el departamento, y con el que se puede ver claramente el cambio de fase de martensita a austenita, o el proceso inverso. Cabe resaltar, que para poder observar con precisión los cambios a través del microscopio, es necesario que la muestra a observar este totalmente pulida. Para ello se aprovecha el disco que se ha mandado analizar al S.A.I. que se ha recocido a 900°C y a continuación se a enfriado lentamente, y se pule con las lijas de precisión que contienen micro partículas de diamante, hasta que una cara del disco queda como un espejo. Se realiza un video de la muestra desde temperatura ambiente hasta 100°C y otro video del proceso inverso, un enfriamiento hasta 0°C. Al realizar los videos, se puede apreciar como partes de la muestra con la superficie totalmente lisa van adquiriendo relieve y formando estructuras que indican que se está produciendo el cambio de fase martensita a austenita y como al enfriar ese relieve vuelve a cambiar logrando otra estructura final.

Con el ultimo análisis térmico realizado (figura 3.7), se sabe que a temperatura ambiente, es decir, a la temperatura a la que se realiza el pulido del disco, este se encuentra en la fase martensítica pero puede que todavía conserve partes en fase austenita. Al realizar el pulido de una de las caras del disco, se están puliendo las variantes de martensita dejando ambas partes lisas sin notar diferencias entre ellas. Por ello unas zonas transforman visiblemente mientras que otras se mantienen con el aspecto liso que presentaban a temperatura ambiente, cuando lo esperado era pasar de una superficie totalmente pulida a una superficie que se viera totalmente transformada a fase austenita. Por tanto las zonas que estaban en fase martensita transforman a austenita y se visualiza claramente cómo van tomando la forma característica de estas, mientras que las zonas que ya estaban en fase austenita, al estar pulidas, siguen completamente lisas. Este fenómeno se observa claramente en las siguientes imágenes.



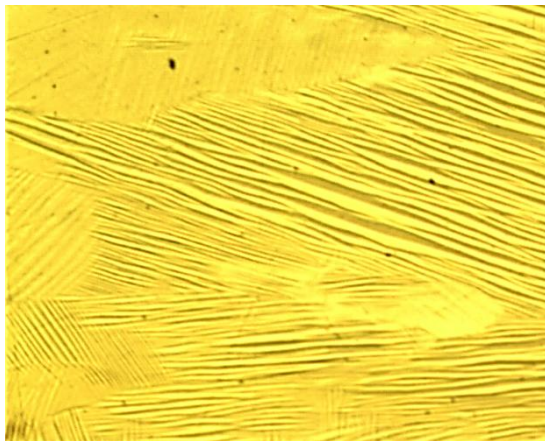
a) Fase martensita (22°C)



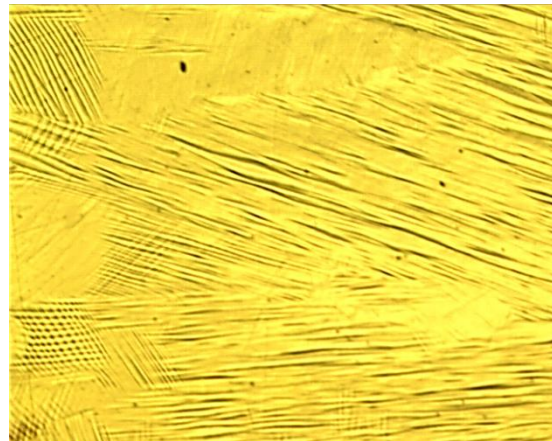
b) Fase austenita (62°C)

**Figura 3.9:** Micrografías a distintas temperaturas (lente 50 aumentos) durante un calentamiento del disco desde temperatura ambiente hasta 100°C donde se observa la evolución de la superficie de la muestra.

A la hora del proceso inverso, es decir, al descender la temperatura hasta unos 0°C, las zonas que habían sido pulidas en fase austenita y que por tanto habían permanecido así en el calentamiento, comienzan a pasar a fase martensita conforme disminuye la temperatura. En condiciones normales se visualizaría un cambio del relieve austenítico al estado plano, pero a estas zonas, al haberles quitado su relieve característico de la fase austenítica mediante un pulido, al pasar a fase martensita se forma un contrarelieve en vez de una superficie plana.

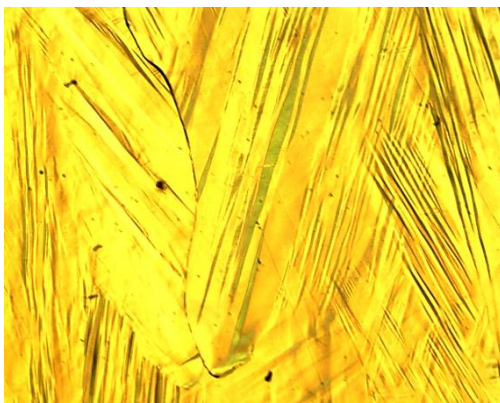


c) Fase austenita (65°C)



d) Fase martensita (15°C)

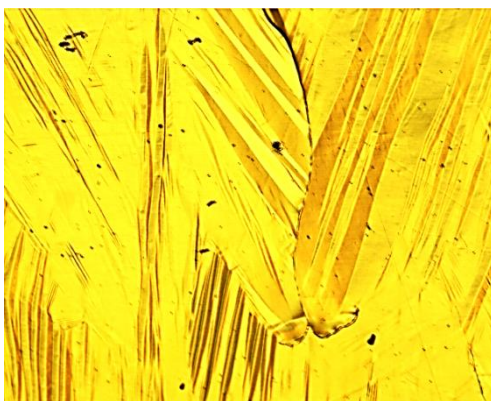
**Figura 3.10:** Micrografías a distintas temperaturas (lente 50 aumentos) durante un enfriamiento del disco desde una temperatura de 100°C hasta 0°C donde se observa el cambio de la superficie de la muestra.



a) Fase martensita (25°C)



b) Fase austenita (70°C)



c) Fase austenita (48°C)



d) Fase martensita (21°C)

**Figura 3.11:** Micrografías a distintas temperaturas (lente 50 aumentos) durante un calentamiento de 0°C a 70°C (a y b) y un enfriamiento 50°C hasta 10°C (c y d), de un disco pulido y templado desde 800°C, donde se observa el cambio de la superficie de la muestra.



## **4. RESULTADOS EXPERIMENTALES**

Una vez establecida la composición de la muestra y definida la transformación de fase, se continúa el objetivo científico del proyecto.

En este apartado se han plasmado todos los datos obtenidos en la parte experimental. Como ya se ha descrito anteriormente en la parte teórica del proyecto, está demostrado que el orden atómico de la aleación influye en las características de la transformación. Sabiendo esto, se quiere observar como influye el proceso exotérmico existente en muestras templadas, en los parámetros termodinámicos y si esta relacionado con un proceso de orden.

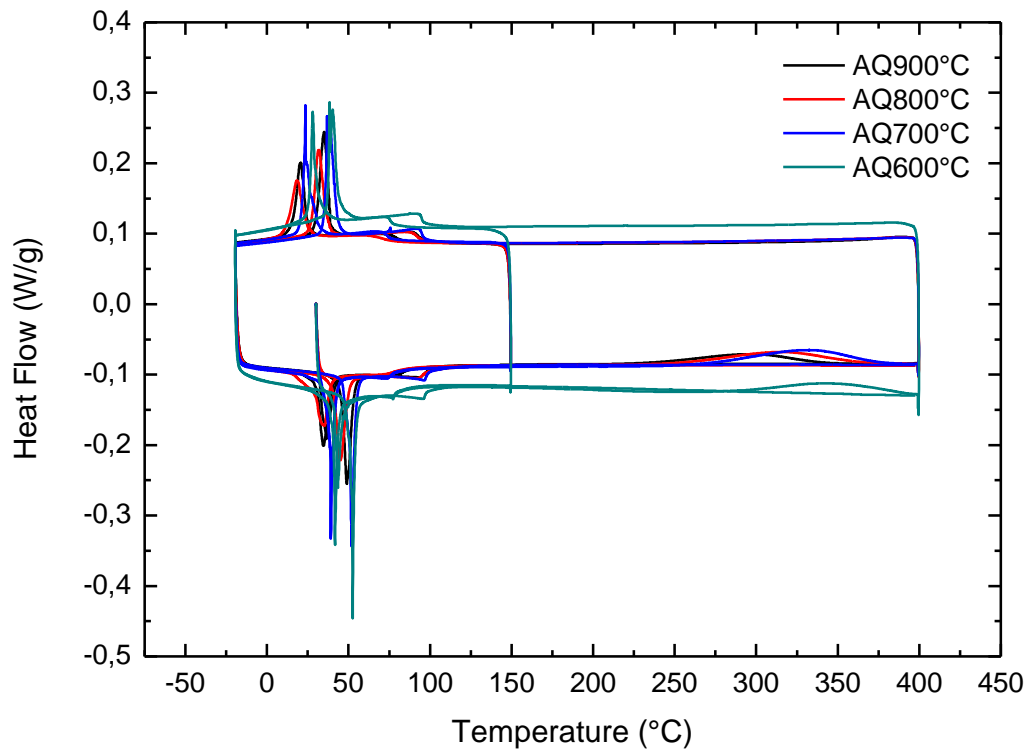
Por tanto, para intentar relacionar lo recientemente mencionado, primero se ha realizado una comparación de las temperaturas de transformación y de Curie en función de diferentes temperaturas de templado. Como objetivo principal de este proyecto, a continuación se han efectuado los tratamientos térmicos a temperatura constante en cada temple realizado, obteniendo así, todos los parámetros críticos de la transformación martensítica en función del orden atómico. Y finalmente, una vez obtenidos estos parámetros se concluye en el apartado de cálculos, donde se han llevado a cabo ajustes por métodos diferentes para hallar las cinéticas de los procesos de ordenamiento.

### **4.1.MEDIDAS CALORIMÉTRICAS**

#### **4.1.1. Tratamientos de templado**

Con el objetivo de realizar el estudio de la influencia de los tratamientos térmicos de templado en las temperaturas de la transformación martensítica, se han preparado diferentes muestras de la aleación y han sido sometidas a procesos de templado a distintas temperaturas. Se han realizado tratamientos térmicos de temple a temperaturas de 900°C, 800°C, 700°C y 600°C tras permanecer media hora en el horno vertical a las citadas temperaturas, y con un enfriado rápido en agua a 0°C.

En primer lugar se quieren identificar las temperaturas de la transformación martensítica directa e inversa y la temperatura de Curie para cada una de las muestras con diferente temperatura de templado. Para esta tarea se recurre al calorímetro diferencial de barrido (DSC) realizando análisis termodinámicos en un rango de temperaturas desde 0°C hasta 400°C, para poder visualizar los parámetros anteriormente citados. Estos análisis se realizan mediante rampas de enfriamiento y calentamiento con una variación de temperatura constante de 10°C/minuto. Aplicando esto se obtienen unos termogramas donde se puede observar que los parámetros termodinámicos cambian en función de la temperatura de templado. En la siguiente figura se ilustran los distintos ciclos realizados para cada temperatura de templado.

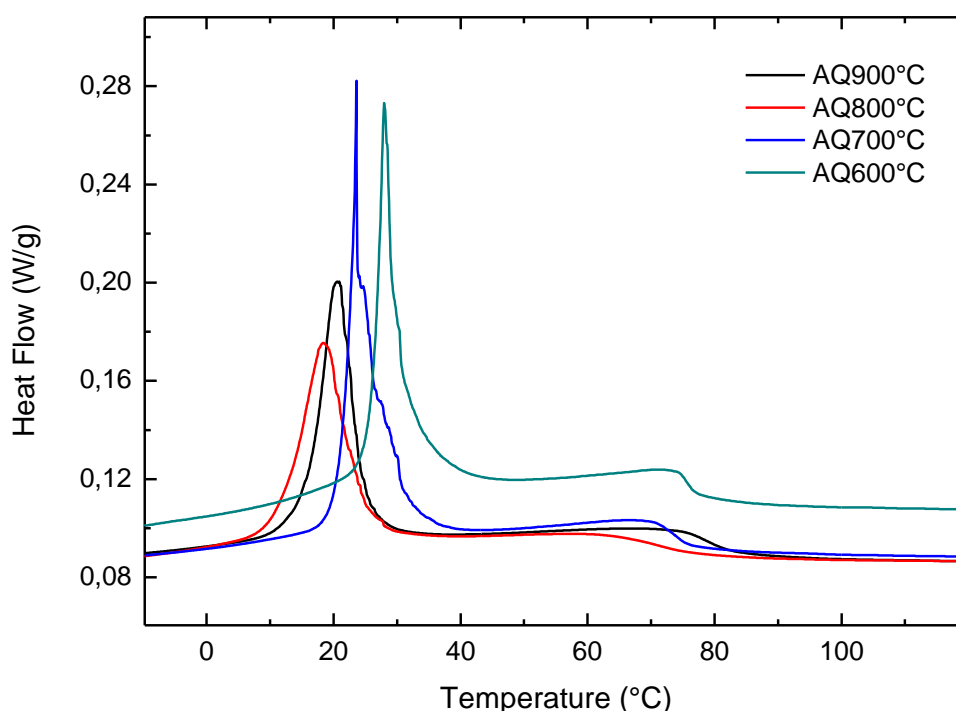


**Figura 3.11:** Comparativa de los termogramas realizados a muestras de la aleación sometidas a diferentes temperaturas de templado.

Atendiendo a la anterior figura se puede comentar que la temperatura de templado si afecta a los parámetros termodinámicos de la transformación martensítica. Se observa un cambio en los valores de la temperatura de transformación y de Curie, aunque el salto no es muy grande. Al centrarse en la parte de alta temperatura, se puede observar la existencia de los picos exotérmicos debido a la congelación de un grado de desorden en los diferentes templados. Además, como en el análisis térmico se han realiza dos ciclos (dos calentamientos y dos enfriamientos) para cada temple, se puede ver como cambian las temperaturas de transformación y de Curie una vez pasado el pico exotérmico. Más adelante se analizaran exhaustivamente estos procesos exotérmicos.

A continuación se hace un estudio mas profundo de los picos de transformación martensítica y de la transición magnética ampliando esta parte de los termogramas y observando como varían en función de la temperatura de templado. Las temperaturas que se van a estudiar son las de las muestras desordenadas, es decir, las temperaturas de transformación martensítica y temperaturas de Curie que muestran cuando se congelan a altas temperaturas con una estructura  $L2_1$  desordenada.

Si se analiza el siguiente termograma (figura 3.12), se aprecia claramente que existe una diferencia visible en las temperaturas de transformación. La variación que sufren es de unos  $10^{\circ}\text{C}$  si se comparan ambos extremos. El intervalo no es excesivamente grande, pero tampoco tan pequeño como para no tenerlo en cuenta. Ahora bien, si hablamos de las temperaturas de Curie, existe un diferencia entre la máxima y la mínima temperatura pero la variación es menor que en las temperaturas, alrededor de  $6^{\circ}\text{C}$  de transformación.



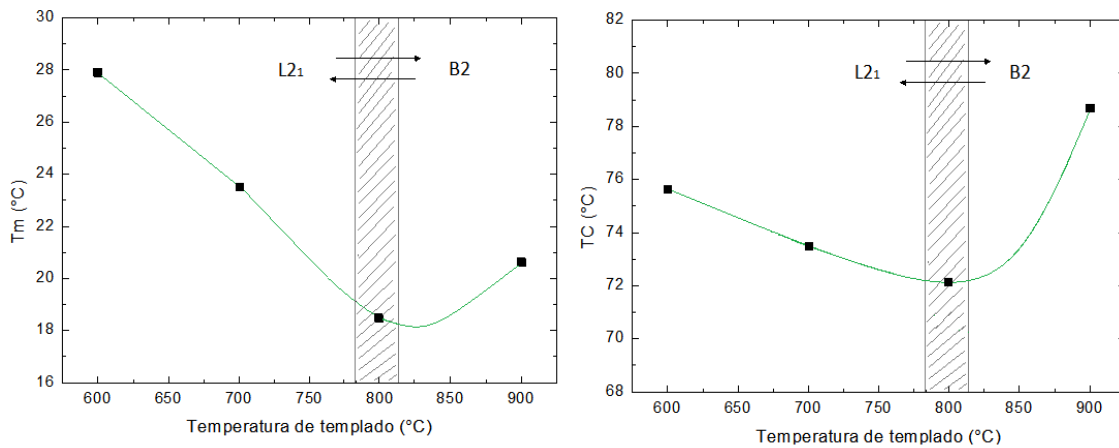
**Figura 3.12:** Comparativa centrada en los picos de la transformación martensítica directa y en las temperaturas de Curie.

A parte de las temperaturas de transformación martensítica y de Curie, también cabe resaltar diferencias en otros aspectos de la transformación. De hecho si se observan los picos de transformación, los que tienen lugar a temperaturas más altas son más estrechos y definidos. Por el contrario los picos a menores temperaturas son más bajos y anchos. Por tanto se podría decir que a menores temperaturas de templeado, los picos de transformación se vuelven más estrechos y definidos, que en temples a altas temperaturas.

A continuación, para tener una visión más clara de la evolución que han sufrido los picos de transformación, se adjuntan una tabla de datos con las temperaturas de transformación martensítica directa y las temperaturas de Curie, y una gráfica de tendencias donde se ven representados.

Temperatura de templeado (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)
900°C	20,6	78,7
800°C	18,5	72,2
700°C	23,5	73,5
600°C	27,9	75,6

**Tabla 3.13:** Valores de las temperaturas de la transformación martensítica directa y temperaturas de Curie obtenidas en cada uno de los tratamientos térmicos de templeado.



**Figura 3.14:** Representación de las tendencias que siguen los datos obtenidos en la tabla 3.13.

En estas gráficas de tendencia se observa que la temperatura martensítica varía de una forma especial. Para muestras templadas a temperaturas menores o igual que 800°C, la temperatura de transformación martensítica evoluciona de forma inversamente proporcional a la temperatura de templeado, es decir, disminuye conforme aumenta la temperatura de templeado. Esto es debido a que el grado de desorden es mayor a altas temperaturas y por tanto la estructura congelada en el temple también está más desordenada.

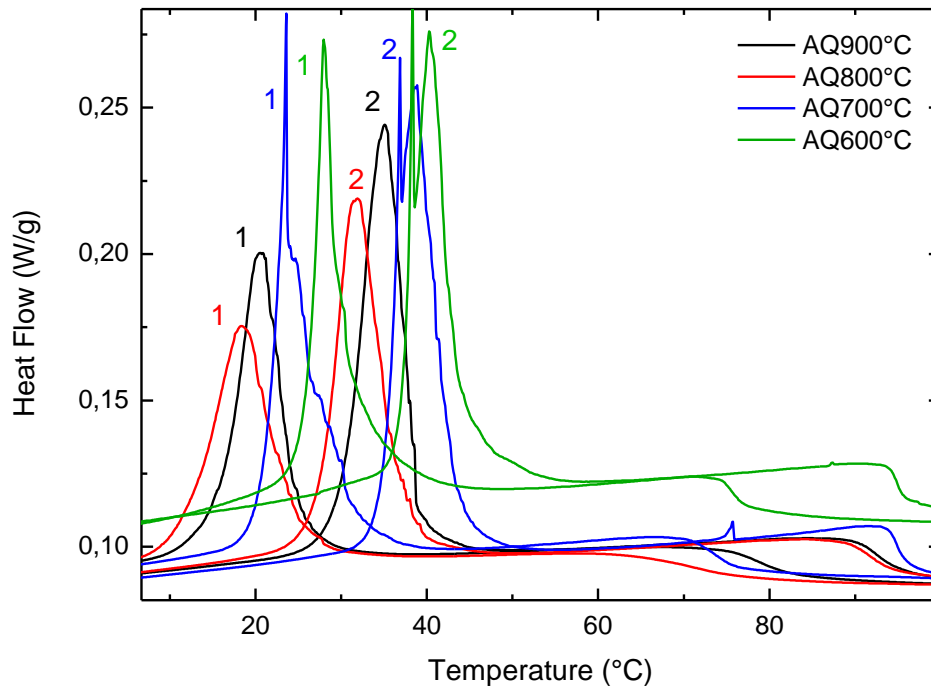
Por el contrario, para las muestras templadas a temperaturas mayores de 800°C la transformación martensítica tiene lugar a temperaturas más elevadas, en vez de ir decreciendo, como lo hacía en los casos anteriores. Es decir, una muestra templada a 800°C está ligeramente más desordenada que una muestra templada desde 900°C. Esto puede ser consecuencia de una mayor concentración de vacantes a alta temperatura, que ayuda al proceso de orden [35].

En el caso de la temperatura de Curie, se observa que pasa algo similar que en caso de la temperatura de transformación. Concretamente para temperaturas de templeado superiores a 900 °C, donde la temperatura de Curie vuelve a elevarse.

Con todo esto se podría afirmar que los tratamientos térmicos (templados) afectan a la transformación [34] martensítica y a la temperatura de Curie a través de la evolución del orden atómico.

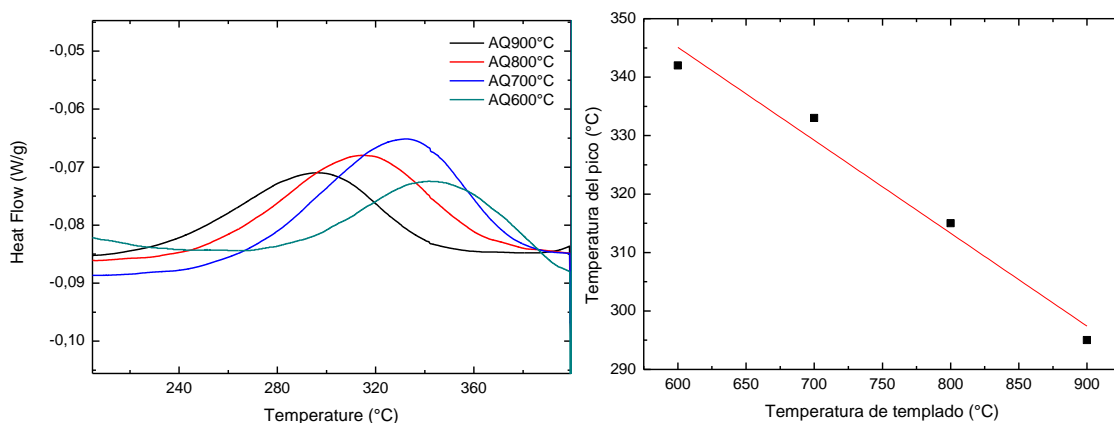
Volviendo de nuevo a la figura 3.11, se observa en ella, la existencia de un pico exotérmico para cada temperatura de templeado cuando el ciclo alcanza temperaturas de alrededor de 300°C. Este pico ya ha sido observado en otros estudios y se conoce como pico exotérmico de orden-desorden [30]. Se debe resaltar que solo aparece en la primera rampa de calentamiento, por lo que se cree que puede estar asociado al grado de desorden de la aleación, ya que cuando se realiza la segunda rampa de calentamiento, no aparece y simplemente se dibuja en la gráfica la línea base. El hecho de que no se observe el pico en la segunda rampa de calentamiento indica la irreversibilidad del proceso.





**Figura 3.15:** Comparativa del aumento de las temperaturas de transformación y de Curie, en el caso de la primera rampa enfriamiento-calentamiento y en la segunda rampa después de haberse producido el proceso exotérmico debido al proceso de orden.

Observando la figura 3.15, donde se plasman las dos rampas de enfriamiento-calentamiento, se aprecia claramente como aumentan, tanto las temperaturas de transformación como las de Curie, al realizar la segunda rampa, donde ya no se produce el pico exotérmico. Otra razón para poder relacionar el pico con el grado de orden.



**Figura 3.16:** La gráfica de la derecha muestra los picos obtenidos en el DCS al realizar una rampa de calentamiento para muestras templadas a distintas temperaturas. A su vez, la de la parte izquierda la complementa, realizando una comparación de la tendencia de los picos en función de los tratamientos de templado.

Atendiendo a la figura 3.16 en la que se muestra el rango de temperaturas donde tiene lugar este pico exotérmico y la tendencia de estos en función de los tratamientos de templado, se puede afirmar, debido a los resultados obtenidos, que los tratamientos de templado influyen en estos

picos exotérmicos, de modo que a medida que se aumenta la temperatura de templado de las muestras, la temperatura donde se produce el pico exotérmico disminuye.

El hecho de que a una temperatura de templado superior, el proceso exotérmico tenga lugar a una menor temperatura, puede ser debido al grado de orden atómico que posea la muestra a esa temperatura. Es decir, si se temple una muestra a 900°C la concentración de vacantes a esa temperatura será muy elevada y por tanto existirá una mayor difusión atómica. Por todo esto, la energía de activación necesaria para que esta muestra comience a ordenarse, será menor que la necesaria para una muestra templada a 700°C donde la concentración de vacantes es menor.

Finalmente, con todo lo expuesto anteriormente, se observa que existe una relación entre la existencia de un pico exotérmico y el grado de orden de la aleación. Por ello y como objetivo principal del proyecto, se han realizado tratamientos térmicos isoterms para tres muestras templadas a distintas temperaturas, para observar la evolución del orden a temperatura constante en función de diferentes temperaturas de tratamientos térmicos de templado.

#### **4.1.2. Tratamientos térmicos isoterms**

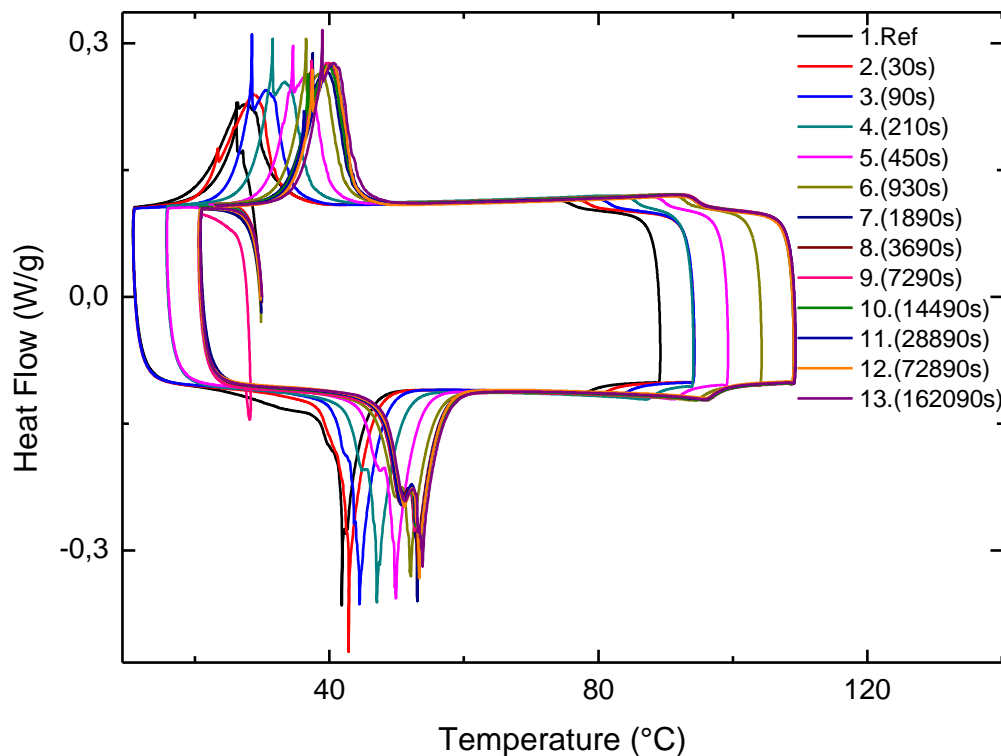
En este apartado se van a analizar los diferentes tratamientos térmicos isoterms realizados y su correspondiente influencia en los parámetros termodinámicos de la transformación martensítica.

Para ello se comienza realizando tratamientos térmicos de templado para tres muestras a temperaturas de 600°C, 700°C y 900°C. Una vez realizados estos tratamientos se realizan análisis térmicos en el DSC para hallar sus correspondientes picos exotérmicos. Como lo que se quiere relacionar es el pico exotérmico con la evolución del orden de la muestra con un proceso de envejecimiento a temperatura constante, se deciden realizar isotherms en el horno de sales, a temperaturas características del pico exotérmico. Por lo que observando la figura 3.16 se escogen temperaturas menores a la máxima correspondiente a cada pico.

Comenzando con la muestra templada a 600°C en el horno vertical, se realizan isotherms a 310°C, 320°C, 330°C y 340°C, ya que la temperatura máxima del pico exotérmico es de 342°C y si se tomasen temperaturas mayores a esta, los tiempos de envejecimiento serían muy cortos, ya que la muestra se ordenaría muy rápido.

A la hora de realizar las isotherms, se lleva la muestra templada al horno de sales y se introduce durante un tiempo determinado. Después se saca, se enfría en agua y se realiza un análisis en DSC. Se sigue el mismo procedimiento hasta que en el análisis térmico del DSC no se observen cambios en los parámetros de la transformación.

En la figura 3.17 que se adjunta a continuación se ilustran todos los análisis realizados en función del tiempo de envejecimiento de la muestra (AQ600°C) en un proceso isotermo a 340°C, hasta que la muestra se estabiliza, es decir se ordena por completo. Se comienza envejeciendo la muestra durante tiempos cortos, en este caso sobre todo, ya que el proceso isotermo es a la temperatura mas cercana a la máxima del exotérmico y por tanto le costara menos tiempo ordenarse, y se termina envejeciendo la muestra durante 25 horas para comprobar que no surgen cambios en los parámetros termodinámicos.



**Figura 3.17:** Representación de la variación de los parámetros termodinámicos en función del tiempo de envejecimiento de la muestra en proceso isotérmico.

En una visión global de la figura, se ve que la mayor parte de los parámetros característicos de la transformación martensítica aumentan proporcionalmente con el tiempo de envejecimiento. Se puede observar claramente que del ciclo 1 al ciclo 13, la temperatura de transformación sufre un gran aumento, al igual que la temperatura de Curie. También se puede destacar la forma de los picos de transformación. En el caso de la transformación directa, los picos se definen y se estrechan más, conforme va aumentando el tiempo de envejecimiento. Esto puede deberse, a que conforme la muestra se va envejeciendo, el desorden va disminuyendo y puede que los defectos vayan desapareciendo y por ello el pico se estreche. En el caso de la transformación inversa, también los picos se definen más conforme aumenta el tiempo del envejecimiento. Pero a diferencia de en la directa, en los picos se observa algo anómalo, que cambia la forma del pico dotando a este de dos mínimos.

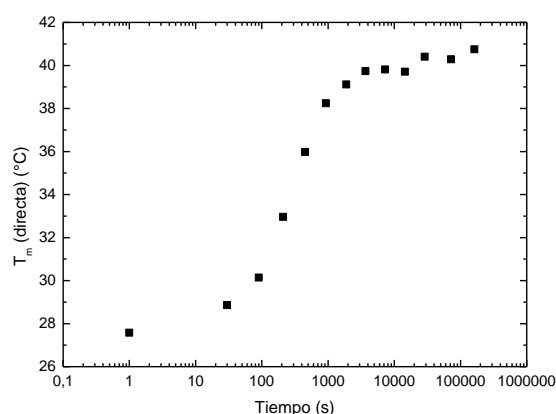
Una vez realizada una visión general de este primer tratamiento térmico, se adjunta una tabla con todos los parámetros medidos en los análisis del DSC en función del tiempo de envejecimiento para un proceso isoterma a 340°C, para observar más detalladamente como influye en ellos. Se adjuntan los parámetros que se cree que pueden caracterizar más a la transformación martensítica como son las temperaturas de transformación martensítica directa e inversa ( $T_m$ ), la histéresis térmica de la transformación, las temperaturas de Curie ( $T_c$ ), el comienzo y el final tanto de la fase martensítica ( $M_s$  y  $M_f$ ) como de la austenítica ( $A_s$  y  $A_f$ ) y el promedio de la entalpía cedida y absorbida en la transformación ( $\Delta H$ ) y con ello la entropía del proceso ( $\Delta S$ ).

Tiempo (s)	T <sub>m</sub> (°C) (directa)	T <sub>m</sub> (°C) (inversa)	Histéresis (°C)	T <sub>c</sub> (°C) (directa)	T <sub>c</sub> (°C) (inversa)	M <sub>s</sub> (°C)	M <sub>f</sub> (°C)	A <sub>s</sub> (°C)	A <sub>f</sub> (°C)	ΔH (J/g)	ΔS (J/kgK)
0	27,6	41,8	14,2	75,9	78,4	33,1	19,5	38,5	46,5	5,6	18,1
30	28,9	42,8	13,9	78,5	80,9	34,6	20,6	38,4	47,6	5,9	19,2
90	30,1	44,5	14,4	81,6	83,9	35,1	23,4	40,5	49,7	6,0	19,4
210	32,9	47,1	14,1	85,7	87,9	38,4	26,6	42,1	52,5	6,2	19,7
450	35,9	49,9	13,9	89,8	92,1	40,6	29,8	44,7	55,1	6,2	19,5
930	38,2	52,1	13,9	93,0	95,3	43,0	31,9	46,4	57,1	6,3	19,9
1890	39,1	53,1	13,9	94,4	96,9	44,2	32,5	47,6	58,1	6,4	20,1
3690	39,7	53,2	13,5	94,8	97,0	44,5	32,9	47,2	58,0	6,5	20,2
7290	39,8	53,4	13,6	94,7	97,1	44,3	33,1	47,3	58,3	6,5	20,2
14490	39,7	53,4	13,7	94,6	97,1	44,1	33,2	47,3	58,5	6,5	20,2
28890	40,4	53,5	13,1	94,7	97,0	44,2	33,3	47,9	58,3	6,5	20,2
72090	40,3	53,4	13,1	94,5	97,3	44,6	33,5	47,6	58,2	6,4	20,1
162090	40,8	53,9	13,1	94,6	97,3	45,2	34,2	47,6	59,0	6,5	20,4

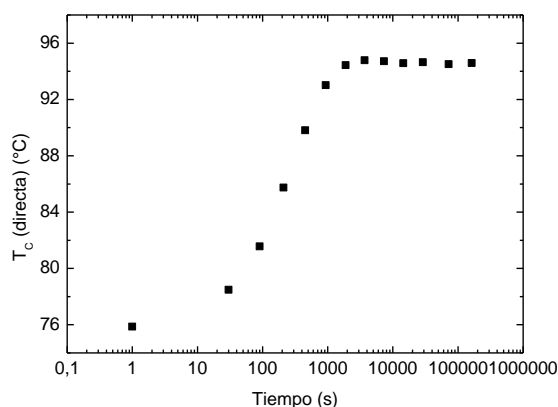
**Tabla 3.18:** Valores de las variables termodinámicas de la transformación de una muestra templada a 600 °C, en función del tiempo acumulado de envejecimiento en un proceso isoterma a 340 °C.

Como anexo a esta tabla se adjuntan una serie de gráficas de tendencia que ayudan a ver como varían estos parámetros:

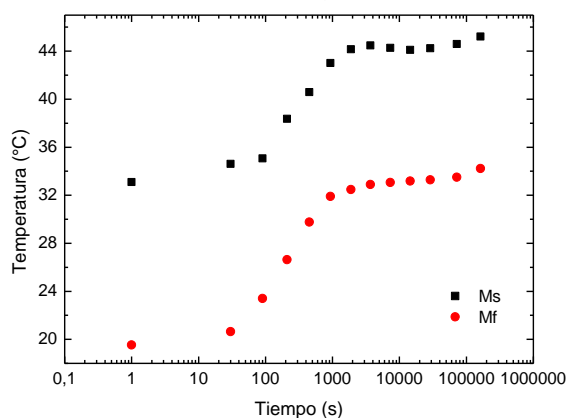
### Temperatura martensítica



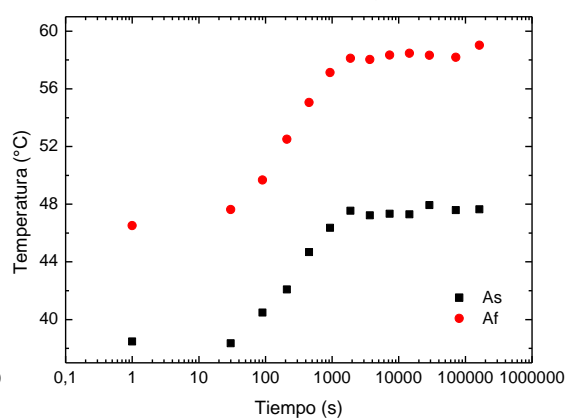
### Temperatura de Curie

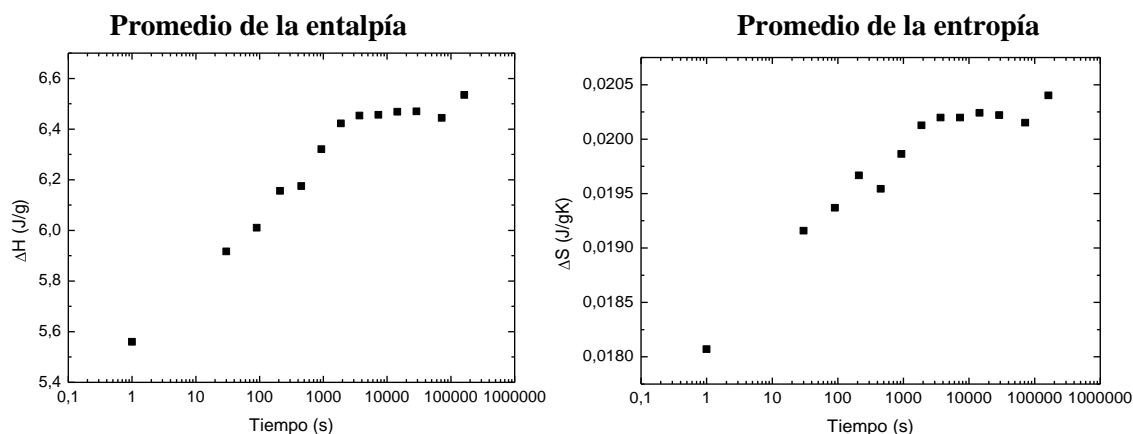


### Martensita start y finish



### Austenita start y finish





**Figura 3.19:** Representación de la tendencia de los parámetros de la transformación martensítica en función del tiempo de envejecimiento en un proceso isoterma a 340°C.

Las gráficas de tendencias (fig. 3.19) se han representado frente al tiempo en escala logarítmica, ya que así se logra ver con más claridad como al principio de los procesos de envejecimiento, con tiempos menores se logran grandes variaciones en los valores de las variables, al contrario que al final del proceso, donde con tiempos mucho mas elevados la variación casi es inexistente.

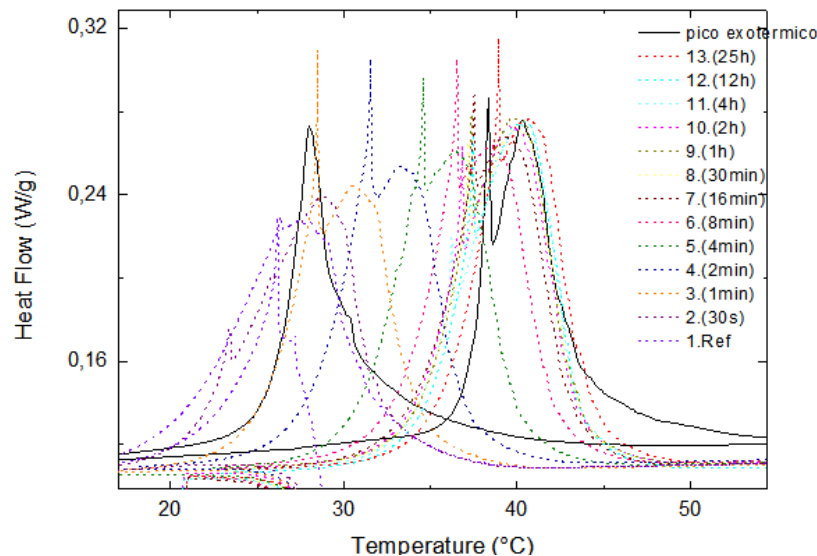
Analizando la tabla 3.18 y las gráficas de tendencia, se observa claramente que el valor de todos los parámetros termodinámicos aumentan en función del tiempo de envejecimiento. Existe un tiempo donde se estabilizan los valores, lo que nos dice que la muestra ya esta completamente ordenada. En el caso de la temperatura de transformación martensítica se logra aumentar en unos 13°C envejeciendo la muestra un tiempo determinado a una temperatura de 340°C. Si se mide la temperatura de Curie, se observa que se incrementa la temperatura unos 18°C, un aumento bastante considerable.

Al comparar la gráficas de tendencias de las temperaturas de transformación, de Curie,  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  y  $A_f$ , se observa que la evolución de la temperatura es bastante similar, siguiendo una curva aparentemente sigmoideal. Todos ellos aumentan con el tiempo de envejecimiento.

Por tanto se determina que grado de orden influye considerablemente en las variables de la transformación martensítica, de forma que al disminuir el desorden de la muestra se van alcanzando mayores valores de los parámetros.

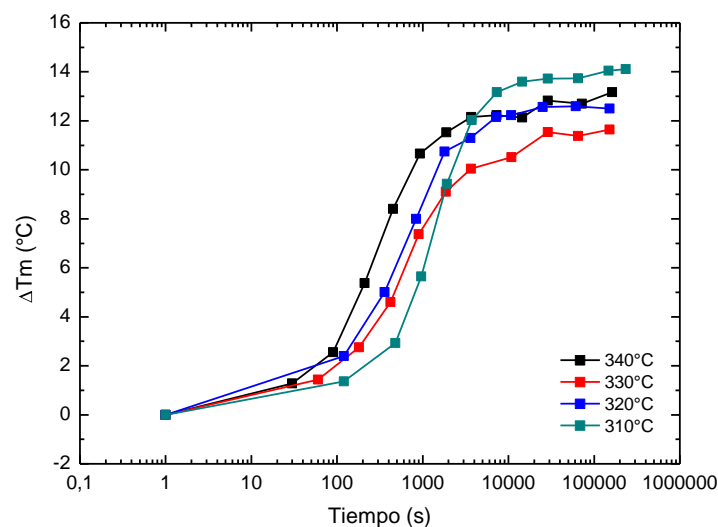
Además, si se compara la variación de la temperatura de transformación martensítica, por envejecimiento de la muestra en un proceso isoterma o por la realización de un ciclo en el DSC hasta 400°C superando el pico exotérmico, resulta que por ambos métodos se consigue un incremento de temperatura similar, es decir la temperatura inicial y final coinciden. Asimismo la temperatura final alcanzada es la misma que la de una muestra de aleación con un enfriado lento.

Para comprobar lo anterior se anexa la figura 3.20, que muestra como varían los picos de la transformación martensítica para distintos tiempo de envejecimiento a una temperatura de 340°C, y a su vez se representan también ambos picos obtenidos antes y después de producirse el pico exotérmico, todo ello en una muestra de aleación templada a 600°C.



**Figura 3.20:** Comparativa de la evolución de la temperatura de transformación martensítica debida al envejecimiento de la muestra (líneas discontinuas) y debida al pico exotérmico (líneas continuas).

Una vez realizado el análisis de la evolución de las variables termodinámicas en un tratamiento térmico isoterma a 340°C, se realiza de nuevo para los procesos isotermos a 330°C, 320°C y 310°C para la muestra templada a 600°C. Es decir, se analiza la variación de los valores de los parámetros termodinámicos de la transformación de forma similar a la expuesta arriba para el proceso isoterma a 340°C.



**Figura 3.21:** Comparativa de la rapidez del proceso de ordenamiento mediante la representación de la variación de temperatura de la transformación martensítica en función del tiempo de envejecimiento para diferentes procesos isotermos en una muestra AQ600°C.

La fig. 3.21 muestra la variación de la temperatura de la transformación martensítica en función del tiempo de envejecimiento para distintos tratamientos isotermos. Se observan unos resultados similares a los esperados. Se dice esto ya que en los tratamientos isotermos a más altas temperaturas se observa claramente que la muestra necesita menor tiempo de envejecimiento para obtener una variación determinada de la temperatura, que en un tratamiento a menor temperatura. Por tanto el proceso de ordenamiento atómico es más rápido en isotermas a altas temperaturas.

Este mismo proceso se repite para una muestra templada a 700°C realizándole tratamientos térmicos isoterms a 330°C, 320°C, 310°C y 300°C, analizando la influencia de los tratamientos en sus variables termodinámicas, y también para una muestra templada a 900°C sometida a tratamientos isoterms de 260°C, 270°C, 280°C y 290°C.

Analizados ya todos los parámetros para una muestra sometida a diferentes tratamientos de templado, observando los resultados se puede decir que la tendencia es la misma en todas las isoterms. Los valores de las variables aumentan proporcionalmente con el tiempo acumulado de envejecimiento, es decir el proceso de ordenamiento produce un incremento en los valores de los parámetros termodinámicos de la transformación martensítica. La diferencia entre ellas es la rapidez del orden, donde gracias a los análisis se puede comprobar que en las isoterms con temperaturas mas próximas a la máxima del pico exotérmico producido por el desorden atómico, el proceso de orden es mas rápido, que a temperaturas mas lejanas.

Puesto que ya se han hallado todos los parámetros y se ha observado su tendencia, se va a centrar el estudio, en las cinéticas del proceso de orden dependiendo de la temperatura del tratamiento térmico isotermo a través de su influencia en las temperaturas de la transformación martensítica y de Curie directas, para cada uno de los tratamientos de templado.

### **4.1.3. Energías de activación**

La energía de activación está relacionada con la barrera de energía que deben superar los átomos para que se produzca el proceso de ordenamiento.

Por ello, y haciendo uso de todos los resultados hallados, se van a estudiar las cinéticas del proceso de orden dependiendo de la temperatura del tratamiento térmico isotermo y con ellas la energía de activación del proceso de ordenamiento en función de cada tratamiento de templado.

Por tanto, se va a calcular la energía de activación del proceso de orden ( $E_{ac}$ ) mediante la influencia del mismo en las temperaturas de la transformación martensítica y en las temperaturas de Curie para muestras templadas desde 600°C, 700°C y 900°C. Estas energías van a ser calculadas por dos métodos distintos.

## **A. MÉTODO DIRECTO**

Este primer método consiste en la estimación de la  $E_{ac}$  mediante el tiempo de envejecimiento necesario para obtener una  $\Delta T_m$  o  $\Delta T_c$  fija. Para ello se analiza la figura 3.21 hallando los tiempos de envejecimiento correspondientes a cada tratamiento isotermo al establecer una  $\Delta T_m$  fija.

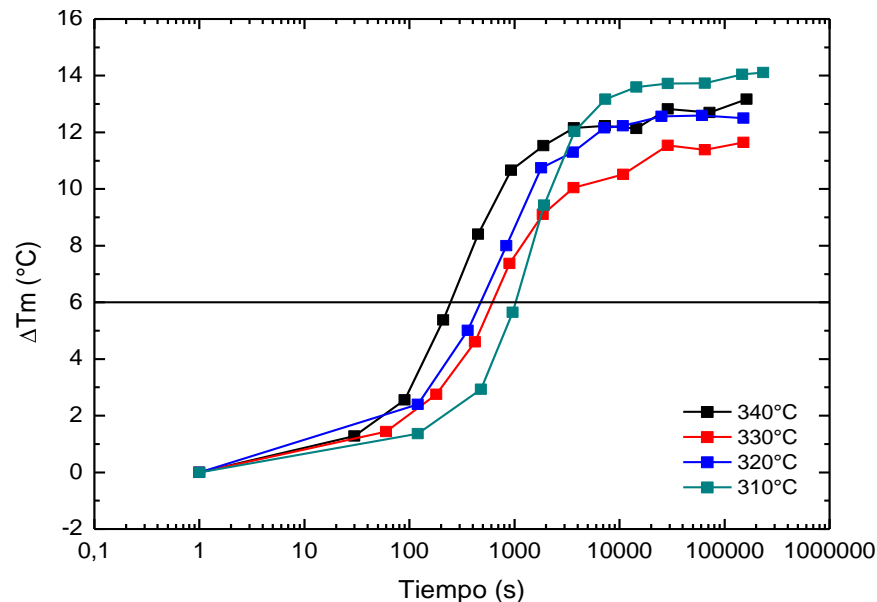
### **A.1. $E_{ac}$ mediante la evolución de $T_m$**

El proceso de ordenamiento atómico influye en las temperaturas de la transformación martensítica. Por tanto se decide estudiar la energía de activación del proceso mediante la evolución de la temperatura de la transformación martensítica en función del tiempo de envejecimiento. Se calcula la energía de activación para los tres tratamientos de templado.



## ➤ AQ 600°C

El primer paso para poder aplicar este método es representar en una gráfica las  $\Delta T_m$  de cada tratamiento isoterma en función del tiempo de envejecimiento. Una vez realizado dicho gráfico, se cortan todas las isoterma para un valor constante de  $\Delta T_m$ , por ejemplo de  $\Delta T_m=6^\circ\text{C}$ , hallando los tiempos necesarios de cada isoterma para alcanzar dicha temperatura, como muestra la figura 3.22.



**Figura 3.22:** Comparativa de la variación de la temperatura de transformación martensítica en función del tiempo de envejecimiento para procesos isoterma a temperaturas de 310°C a 340°C.

A continuación se adjunta una tabla, con los respectivos valores de tiempo para cada isoterma.

T(Isoterma) (K)	1/T (K <sup>-1</sup> )	t (tiempo de envejecimiento) (s)	ln t (s)
613	0,00163	245,1	5,50144
603	0,00166	619,7	6,42922
593	0,00169	476,5	6,16655
583	0,00171	1026,1	6,93347

**Tabla 3.23:** Relación de tiempos de envejecimiento para cada isoterma en una muestra AQ600°C.

Analizando los valores de la tabla 3.23 y la fig. 3.22 se observa como el tiempo de envejecimiento aumenta conforme disminuye la temperatura de los tratamientos isoterma. Es decir a mayores temperaturas la muestra tarda menos en ordenarse.

Tomando un valor constante de  $\Delta T_m$ , la temperatura de envejecimiento ( $T$ ) y el tiempo correspondiente de envejecimiento ( $t$ ), cumplen una relación exponencial [36]

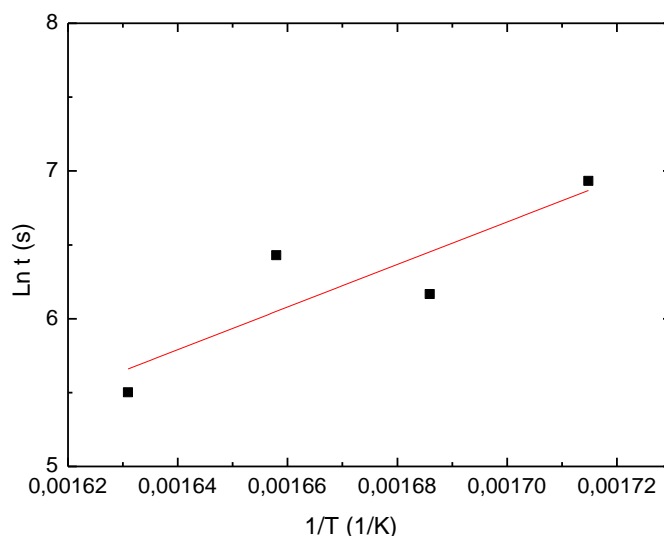
$$t = C \exp(E_{ac}/K_B T)$$

donde  $C$  es diferente para cada  $\Delta T_m$ ,  $K_B$  (constante de Boltzmann) =  $8,3143 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $E_{ac}$  la energía de activación del proceso de orden. Si se aplican logaritmos a esta relación exponencial, se transforma a su forma lineal

$$\ln t = E_{ac}/K_B T + \ln C$$

Si se utiliza esta ecuación como modelo de regresión lineal para *Arrhenius Plot* que representa  $\ln t$  vs  $1/T$ , la pendiente de la recta será  $E_{ac}/K_B$ , con lo que se hallará la  $E_{ac}$  del proceso.

Por tanto se representa la gráfica  $\ln t$  vs  $1/T$ , con los valores de la tabla 3.23 y se realiza un ajuste lineal cuya recta de regresión nos dará el valor de  $E_{ac}$ .



**Figura 3.24:** Gráfico de Arrhenius elaborado para los datos correspondientes a  $\Delta T_m = 6^\circ\text{C}$  en la fig. 3.22.

Una vez realizado el ajuste lineal, como muestra la fig. 3.24, se obtiene la recta de regresión  $\ln t = 14402 \cdot 1/T - 17,8$

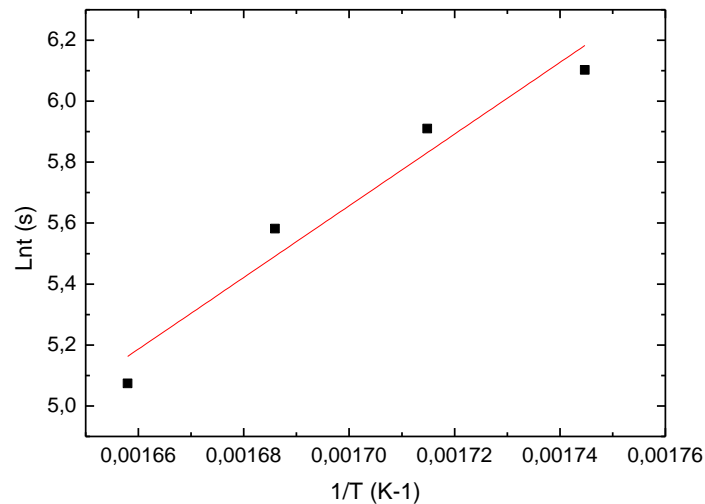
Como se ha comentado anteriormente, la pendiente de la recta cumple que  $m = E_{ac}/K_B$ , por tanto si multiplicamos la pendiente por la constante de Boltzmann hallaremos la energía de activación del proceso.

$$m = E_{ac}/K_B = 14402 \pm 5711 \text{ K} \rightarrow \boxed{E_{ac} = 120000 \pm 50000 \text{ J mol}^{-1}} \quad (\text{Tm AQ600}^\circ\text{C})$$

### ➤ AQ 700°C

El procedimiento seguido ha sido completamente igual que el realizado para la muestra AQ600°C.

Se representa la gráfica  $\ln t$  vs  $1/T$ , con los valores de tiempo para  $\Delta T_m$  fija correspondientes a cada isoterma y se realiza un ajuste lineal cuya recta de regresión nos dará el valor de  $E_{ac}$ .



**Figura 3.25:** Gráfico de Arrhenius de tiempos de envejecimiento en cada isoterma para un valor constante de  $\Delta T_m$ , en una muestra AQ700°C.

Ecuación de regresión lineal:  $\ln t = 11759 \cdot 1/T - 14,3$

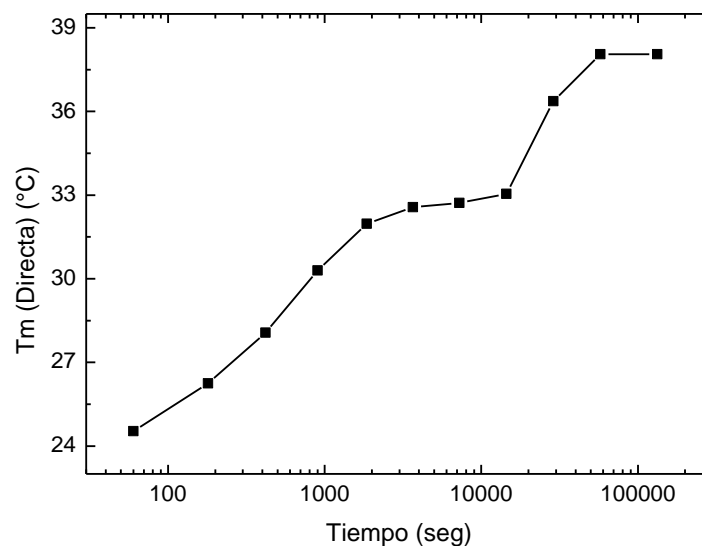
A continuación, si se multiplica la pendiente de la recta por la constante de Boltzmann

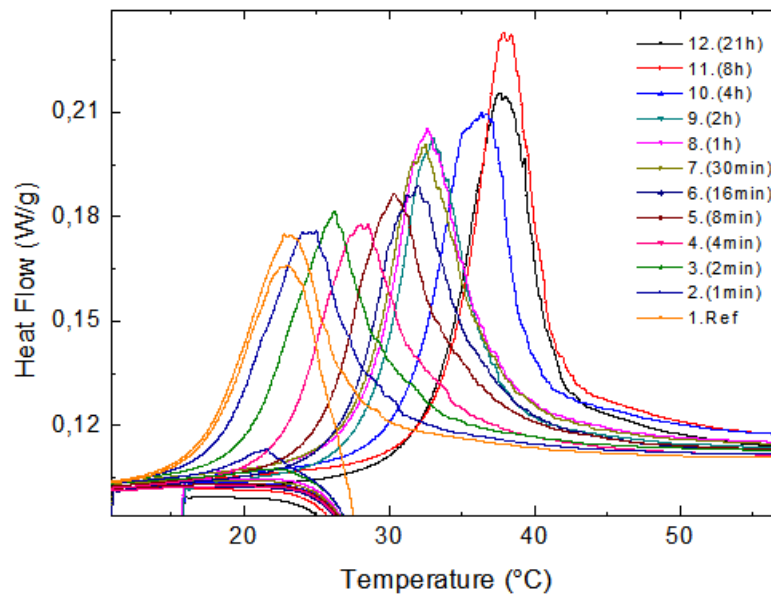
$$m = E_{ac}/K_B = 11759 \pm 1851 \text{ K} \rightarrow \boxed{E_{ac} = 100000 \pm 15000 \text{ J mol}^{-1}} \quad (T_m \text{ AQ700}^\circ\text{C})$$

### ➤ AQ 900°C

Es el caso de la muestra templada a 900°C, el comportamiento de  $T_m$  frente al tiempo de envejecimiento difiere un poco de los anteriores. Sufre una evolución de las temperaturas hasta que se estabiliza, pero después de un tiempo a un mismo valor de  $T_m$ , esta comienza de nuevo a aumentar hasta que se vuelve a estabilizarse.

Si analizamos la figura 3.26 se observa como  $T_m$  aumenta hasta una temperatura de unos 32°C, donde permanece estable durante las tres siguientes isotermas, y como de repente vuelve a aumentar hasta alcanzar una temperatura de unos 38 °C.



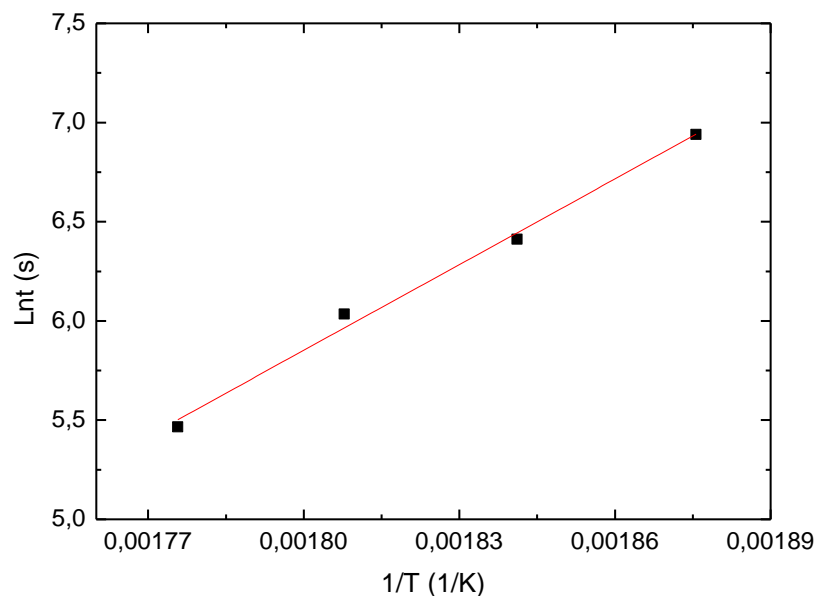


**Figura 3.26:** En ambas gráficas se muestran la evolución de la temperatura de transformación martensítica directa en función del tiempo de envejecimiento a una temperatura constante de 270°C.

Se sabe con seguridad que el primer estadio es debido a la influencia del proceso de ordenamiento, por lo que la energía de activación del primer estadio se realiza de la misma forma que en los demás procesos de templado. El segundo estadio no se sabe a que es debido pero también se va a estudiar su energía de activación de la misma forma que en los procesos de orden.

### 1º ESTADIO:

Como se ha comentado, se representa la gráfica  $\ln t$  vs  $1/T$ , con los valores de tiempo para cada isoterma y se realiza un ajuste lineal cuya recta de regresión nos da el valor de  $E_{ac}$ .



**Figura 3.27:** Gráfico de Arrhenius de tiempos de envejecimiento en cada isoterma para un valor constante de  $\Delta T_m$ , en una muestra AQ900°C.

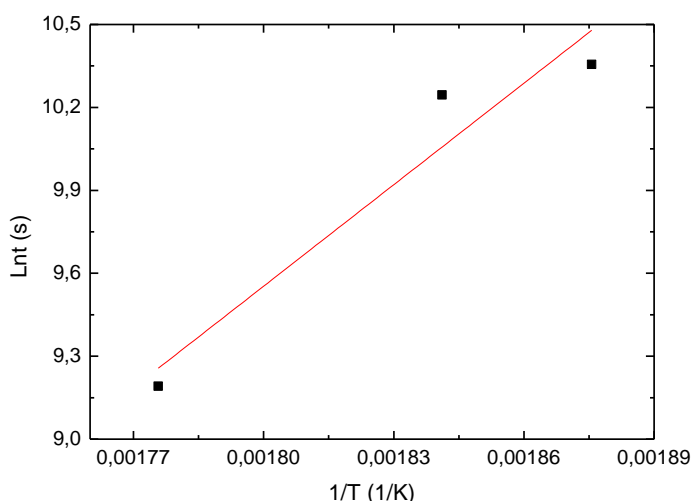
Ecuación de regresión lineal:  $\ln t = 14398 \, 1/T - 20,1$

$$m = E_{ac}/K_B = 14398 \pm 802 \, K \rightarrow \boxed{E_{ac} = 120000 \pm 7000 \, J \, mol^{-1}} \quad (T_m \, 1^\circ E \, AQ900^\circ C)$$

## 2º ESTADIO:

Este segundo estadio solo aparece en las muestras templadas desde 900°C. Como a otras temperaturas de temple no se observa, se cree que no es derivado de un proceso de orden. De todos modos, y aunque no va a sido analizando a fondo, se han calculado la energías de activación para posteriores estudios. En el caso de este segundo estadio solo se han realizado medidas para tres isoterma, excluyendo la de 280°C, ya que las medidas no eran suficientes y podían derivar a error.

Por lo demás, el cálculo es exactamente igual que para el estadio 1. Por ello se representa la gráfica  $\ln t$  vs  $1/T$  y se ajustan los puntos a una recta.



**Figura 3.28:** Gráfico de Arrhenius de tiempos de envejecimiento del 2º estadio en cada isoterma para un valor constante de  $\Delta T_m$ , en una muestra AQ900°C.

Ecuación de regresión lineal:  $\ln t = 12238 \, 1/T - 12,5$

$$m = E_{ac}/K_B = 12238 \pm 3269 \rightarrow \boxed{E_{ac} = 100000 \pm 27000 \, J \, mol^{-1}} \quad (T_m \, 2^\circ E \, AQ900^\circ C)$$

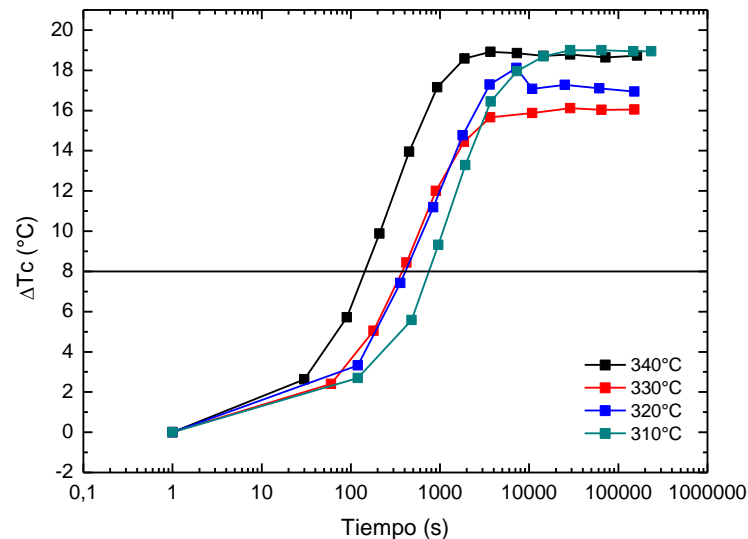
## A.2. $E_{ac}$ mediante la evolución de $T_c$

Al igual que pasa con la temperatura de transformación martensítica, la temperatura de Curie también se ve afectada por el proceso de orden atómico. Además, como el carácter magnético de la aleación depende fuertemente de la colocación de los átomos de manganeso, la variación de la temperatura de Curie estará estrechamente relacionada con el orden atómico, a diferencia de la variación de la temperatura de la transformación martensítica que puede estar afectada también por otros factores.

Por ello se calcula la energía de activación del proceso de ordenamiento a través de la evolución de la temperatura de Curie para los diferentes tratamientos de temple.

### ➤ AQ 600°C

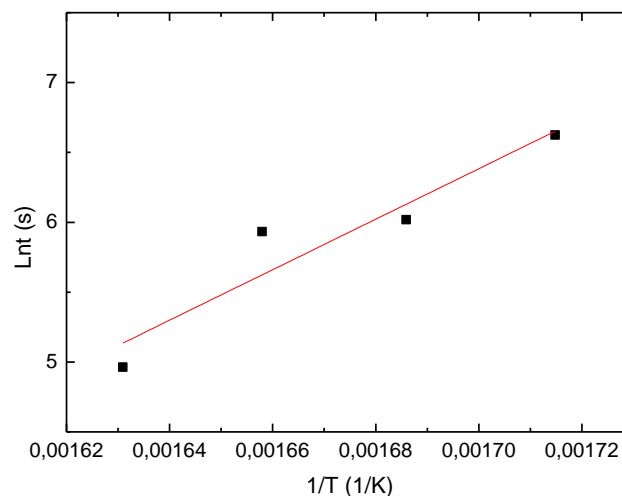
El proceso a seguir para calcular la energía de activación a través de la evolución de la temperatura de Curie, es exactamente el mismo que para  $T_m$ . Se representa la gráfica  $\ln t$  vs  $1/T$ , con los valores de tiempo para  $\Delta T_c$  fija correspondientes a cada isoterma y se realiza un ajuste lineal cuya recta de regresión nos dará el valor de  $E_{ac}$ .



**Figura 3.29:** Comparativa de la variación de la temperatura de Curie en función del tiempo de envejecimiento para procesos isotermos a temperaturas de 310°C a 340°C.

Como muestra la fig. 3.29, se representa la  $\Delta T_c$  de cada tratamiento isoterma y se cortan todas las isotermas para un valor constante de  $\Delta T_c$ , por ejemplo de  $\Delta T_m = 8^\circ\text{C}$ , hallando los tiempos necesarios de cada isoterma para alcanzar dicha temperatura.

Se representan en el gráfico de Arrhenius los valores de tiempo de envejecimiento correspondientes a  $\Delta T_c = 8^\circ\text{C}$  y se realiza un ajuste lineal cuya pendiente dará lugar a una energía de activación.



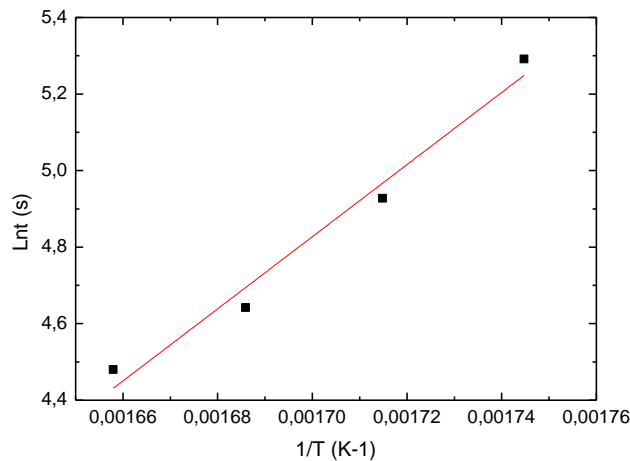
**Figura 3.30:** Gráfico de Arrhenius elaborado con los tiempos correspondientes de cada temperatura de envejecimiento para  $\Delta T_c = 8^\circ\text{C}$  como muestra la fig. 3.29.

Ecuación de regresión lineal:  $\ln t = 18068 \cdot 1/T - 24,3$

$$m = E_{ac}/K_B = 18068 \pm 4199 \text{ K} \rightarrow \boxed{E_{ac} = 150000 \pm 30000 \text{ J mol}^{-1}} \quad (T_c \text{ AQ600}^\circ\text{C})$$

### ➤ AQ 700°C

Se hallan todos los valores del tiempo de envejecimiento propios de cada isoterma y se representa la gráfica  $\ln t$  vs  $1/T$  realizando un ajuste lineal, cuya recta de regresión nos dará el valor de  $E_{ac}$ .



T(Isotermas) (K)	t (tiempo) (s)
603	88,23
593	103,78
583	138,08
573	198,59

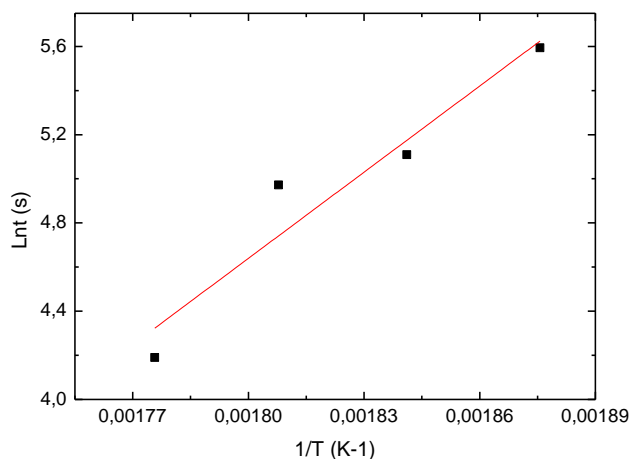
**Figura 3.31:** Relación de tiempos de envejecimiento para cada isoterma a un valor constante de  $\Delta T_c$  y gráfico de Arrhenius elaborado con los datos de la tabla.

Ecuación de regresión lineal:  $\ln t = 9424 \cdot 1/T - 11,2$

$$m = E_{ac}/K_B = 9424 \pm 1004 \text{ K} \rightarrow \boxed{E_{ac} = 78000 \pm 8000 \text{ J mol}^{-1}} \quad (T_c \text{ AQ700}^\circ\text{C})$$

### ➤ AQ 900°C

Al contrario que en el caso de la temperatura de transformación martensítica para muestras templadas a 900°C, la temperatura de Curie no sufre ese 2º estadio nombrado anteriormente.



T(Isotermas) (K)	t (tiempo) (s)
563	65,99
553	144,26
543	165,54
533	268,58

**Figura 3.32:** Relación de tiempos de envejecimiento para cada isoterma a un valor constante de  $\Delta T_c$  y gráfico de Arrhenius elaborado con los datos de la tabla.



Ecuación de regresión lineal:  $\ln t = 13020 \cdot 1/T - 11,2$

$$m = E_{ac}/K_B = 13020 \pm 2620 \text{ K} \rightarrow \boxed{E_{ac} = 110000 \pm 20000 \text{ J mol}^{-1}} \quad (T_c \text{ AQ900}^\circ\text{C})$$

Una vez halladas las energías de activación mediante la evolución de  $T_m$  y  $T_c$  en cada tratamiento de templado, se agrupan en una tabla para su posterior comparación.

	<b><math>E_{ac}</math> mediante <math>T_m</math></b>	<b><math>E_{ac}</math> mediante <math>T_c</math></b>
<b>AQ 600°C</b>	120.000 $\pm$ 50.000 J mol <sup>-1</sup>	150.000 $\pm$ 30.000 J mol <sup>-1</sup>
<b>AQ700°C</b>	100.000 $\pm$ 15.000 J mol <sup>-1</sup>	78.000 $\pm$ 8.000 J mol <sup>-1</sup>
<b>AQ 900°C</b>	120.000 $\pm$ 70.00 J mol <sup>-1</sup>	110.000 $\pm$ 20.000 J mol <sup>-1</sup>

**Tabla 3.33:** Tabla de energías de activación de  $T_m$  y  $T_c$  de la aleación, en función del tratamiento de templado realizado.

Las energías de activación plasmadas en la tabla 3.33, calculadas mediante el método directo, muestran como varían en función del tratamiento de templado. Tanto para el caso de la temperatura de transformación martensítica como para la temperatura de Curie, las energías de activación van disminuyendo conforme se aumenta la temperatura del tratamiento de templado hasta llegar a una temperatura de templado de 900°C, donde el valor de la energía de activación vuelve aumentar.

Cabe destacar que la mayor energía de activación se da para las muestras templadas desde 600°C hallada a partir de la evolución de la temperatura de Curie. Como se ha dicho antes, puede que los valores de energía de  $T_c$  sean más fiables. Por tanto que el valor para muestras AQ600°C sea el mayor puede estar vinculado a que a esa temperatura la existencia de vacantes es menor, por tanto la difusión atómica menor, y con ello la energía de activación del proceso de ordenamiento mayor.

## **B. MÉTODO JOHNSON-MEHL-AVRAMI**

Este método consiste en la obtención de las constantes cinéticas ( $K$ ) del proceso de orden de cada tratamiento térmico isoterma, y con el valor de estas, estimar la  $E_{ac}$  del proceso de ordenamiento correspondiente a cada tratamiento de templado.

La ecuación de *Johnson-Mehl-Avrami* [37] describe una amplia variedad de transformaciones isoterma de estado sólido y tiene la forma

$$x(t) = A \cdot (1 - \exp[-K(t+t_0)^n])$$

donde  $x(t)$  es  $\Delta T_m$  o  $\Delta T_c$ ,  $A$  la amplitud de la evolución,  $t$  el tiempo de envejecimiento,  $t_0$  el tiempo inicial,  $K$  la constante cinética y  $n$  un factor que depende del mecanismo que controla la cinética. Si el valor de  $n=1$ , se trata de un proceso de ordenamiento [38-39].

Por tanto, se hallara el valor de las cinéticas utilizando la anterior ecuación como modelo de regresión para un ajuste lineal y para un ajuste exponencial.

La manera de calcular el valor de las constantes cinéticas del proceso de orden tanto en el ajuste lineal como en el exponencial, será a través de la evolución de la temperatura de transformación martensítica y de Curie en función del tiempo de envejecimiento.

## B.1. AJUSTE LINEAL:

Normalizando los valores de  $T_m$  y  $T_c$ , y suponiendo en 1º aproximación  $t_0=0$ , la ecuación de Avrami queda de la foma

$$x(t) = 1 - \exp[-(Kt)^n]$$

Aplicando logaritmos neperianos a un lado y al otro de la igualdad, se logra transformarla a su forma lineal

$$\ln [-\ln (1 - x)] = n \ln K + n \ln t$$

Por tanto, los valores de  $n$  y  $K$  serán determinados al utilizar la ecuación anterior como modelo de regresión lineal para la gráfica de  $\ln [-\ln (1 - x)]$  vs  $\ln t$ . El valor de  $n$  será la pendiente de la recta y  $n \ln K$  será la ordenada en el origen.

Como se ha comentado anteriormente, este ajuste lineal se va a llevar acabo mediante la evolución de las temperaturas de transformación martensítica y de Curie.

## I. $E_{ac}$ mediante la evolución de $T_m$

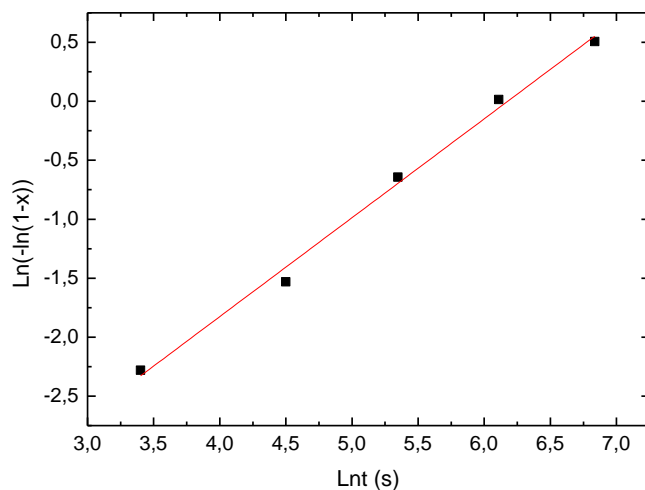
El proceso de ordenamiento atómico influye de tal manera en los parámetros termodinámicos de la transformación, que es capaz de variar la temperatura. Por ello se calculan las cinéticas del proceso de orden a través de la evolución de la temperatura de transformación martensítica en función del tiempo de envejecimiento.

Una vez obtenidas las cinéticas, se calcula la energía de activación de cada tratamiento de templado. Esto se va a realizar para los tres tratamientos de templado.

### ➤ AQ 600°C

Una vez normalizados los valores de la variación de temperatura de la transformación martensítica, lo primero que se debe hacer es representar  $\ln [-\ln (1 - \Delta T_m)]$  frente a  $\ln t$ , para hallar los parámetros  $n$  y  $K$  correspondientes a cada proceso isoterma.

Se adjunta un ejemplo de como hallar ambos parámetros para el caso del proceso isoterma a 340°C. Se representa dicho gráfico y usando como modelo de regresión la ecuación de J-M-A en su forma lineal se realiza un ajuste, hallando la recta de regresión que nos dará el valor de ambos parámetros.



Recta de regresión:

$$\ln [-\ln(1-x)] = -5,18 + 0,84 \ln t$$

$$n \ln K = -5,18$$

$$n = 0,84$$

**Figura 3.34:** Ajuste lineal a la evolución de  $T_m$  frente al tiempo de envejecimiento para un proceso isoterma a  $340^\circ\text{C}$ .

A continuación se realiza el mismo ajuste en todas las isotermas y se agrupan en una tabla los valores de  $K$  y  $n$  obtenidos.

T(Isotermas) (K)	K (s <sup>-1</sup> )	n
613	0,00208	0,84± 0,04
603	8,98E-04	0,69±0,04
593	0,00112	0,76±0,04
583	4,96E-04	0,85±0,05

**Tabla 3.35:** Parámetros hallados a través de la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami para cada isoterma.

Una vez halladas todas las  $K$  correspondientes a cada isoterma, se determina la  $E_{ac}$  con la ecuación de Arrhenius. La dependencia de  $K$  respecto de la temperatura se puede expresar según una ecuación empírica, la ecuación de Arrhenius:

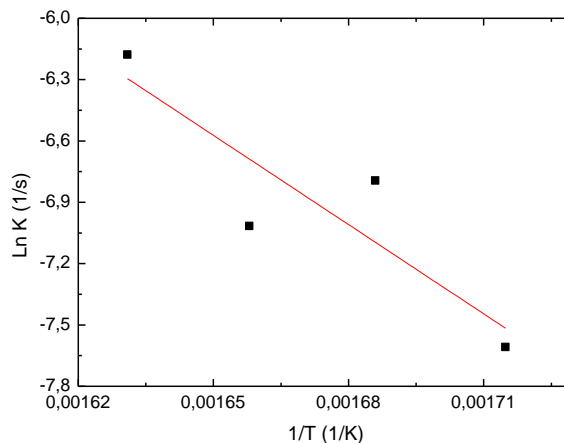
$$K(T) = K_0 \exp(-E_{ac}/RT)$$

El modo más cómodo de trabajar con la ecuación de Arrhenius es transformarla en su forma lineal. Si se aplican logaritmos neperianos a ambos lados de la igualdad, se obtiene:

$$\ln K = \ln K_0 - E_{ac}/RT$$

Por tanto si se utiliza la ecuación de Arrhenius como modelo de regresión lineal, el valor de la pendiente de la recta será  $-E_{ac}/R$ , con lo que se hallara la  $E_{ac}$  del proceso.

Entonces una vez halladas todas las cinéticas ( $K$ ) correspondientes a cada tratamiento isoterma de la muestra, se representa  $\ln K$  frente a  $1/T$ , siendo  $T$  la temperatura de envejecimiento, y se realiza un ajuste lineal.



**Figura 3.36:** Valores de  $K$  expuestos en la tabla 3.35 para cada temperatura de envejecimiento en una muestra AQ600°C.

Ecuación de regresión lineal:  $\ln K = 17,4 + 14553 \cdot 1/T$

$$m = E_{ac}/R = 14553 \pm 5311 \text{ K} \rightarrow \boxed{E_{ac} = 120000 \pm 40000 \text{ J mol}^{-1}} \quad (\text{Tm AQ600}^\circ\text{C})$$

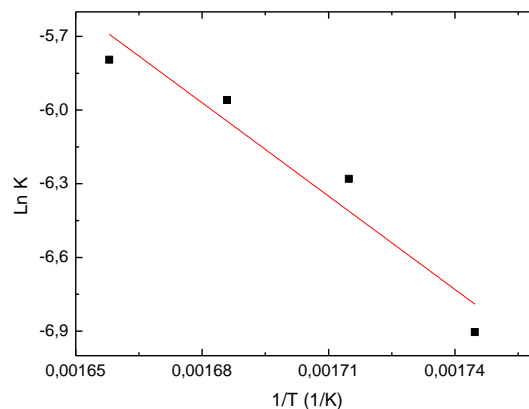
### ➤ AQ 700°C

Se repite el proceso para la muestra templada desde 700°C. Se realiza una tabla con los valores de  $K$  y  $n$  correspondientes a cada tratamiento isoterma. Se adjuntan los valores de  $n$ , ya que pueden ayudar a verificar que se trata de un proceso de orden.

T(Isotermas) (K)	K(s <sup>-1</sup> )	n
603	0,00304	0,77± 0,07
593	0,00258	0,80± 0,04
583	0,00187	0,96 ±0,08
573	0,001	0,77± 0,04

**Tabla 3.37:** Parámetros hallados a través de la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami para cada isoterma.

Una vez obtenidos todos los valores de las cinéticas, se representa  $\ln K$  frente a  $1/T$ .



**Figura 3.38:** Valores de  $K$  expuestos en la tabla 3.37 para cada temperatura de envejecimiento en una muestra AQ700°C.

Ecuación de regresión lineal:  $\ln K = 15,3 + 12667 \, 1/T$

$$m = E_{ac}/R = 12667 \pm 2408 \, K \quad \rightarrow \quad \boxed{E_{ac} = 110000 \pm 20000 \, J \, mol^{-1}} \quad (T_m \, AQ \, 700^\circ C)$$

### ➤ AQ 900°C

Como ya se ha explicado anteriormente, a esta temperatura de templado aparecen dos estadios. Se va a realizar un ajuste individual para cada uno.

Además como con este ajuste se hallan los valores  $n$ , pueden ayudar a saber de que tipo de proceso se trata.

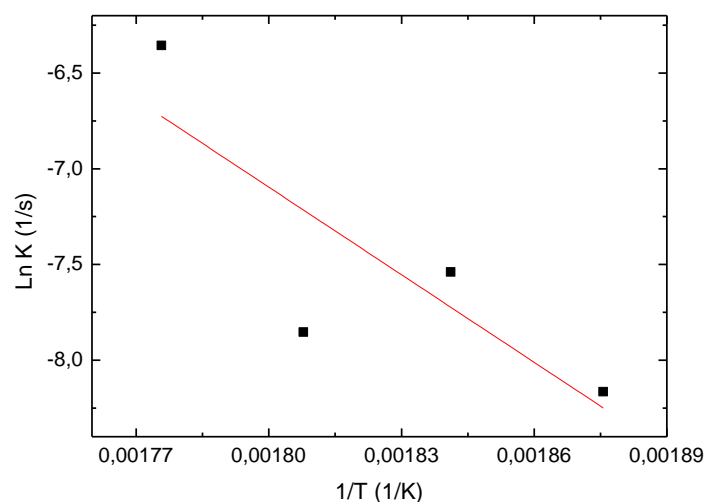
#### 1º ESTADIO:

Se realiza una tabla con los valores de  $K$  y  $n$  del primer estadio, calculados con la ecuación lineal de J-M-A, correspondientes a cada tratamiento isoterma.

T(Isotermas) (K)	K (s <sup>-1</sup> )	n
563	0,00174	0,93± 0,09
553	3,88E-04	0,49± 0,04
543	5,32E-04	0,66± 0,04
533	2,84E-04	0,73± 0,10

**Tabla 3.39:** Parámetros hallados a través de la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami para cada isoterma.

Una vez obtenidos todos los valores de las cinéticas, se representa  $\ln K$  frente a  $1/T$  y se ajusta linealmente.



**Figura 3.40:** Valores de  $K$  expuestos en la tabla 3.39 para cada temperatura de envejecimiento en una muestra AQ900°C.

Ecuación de regresión lineal:  $\ln K = 20,4 + 15253 \, 1/T$

$$m = E_{ac}/R = 15253 \pm 7263 \, K \quad \rightarrow \quad \boxed{E_{ac} = 130000 \pm 60000 \, J \, mol^{-1}} \quad (T_m \, 1^\circ E \, AQ900^\circ C)$$

El error cometido en el cálculo de la  $E_{ac}$  para el tratamiento de templado a 900°C es alto. Si se observa la figura 3.40, se ve como uno de los valores de  $K$  se desvía mucho de la tendencia que siguen los demás valores. Corresponde a la isoterma 280°C y es el causante del error.

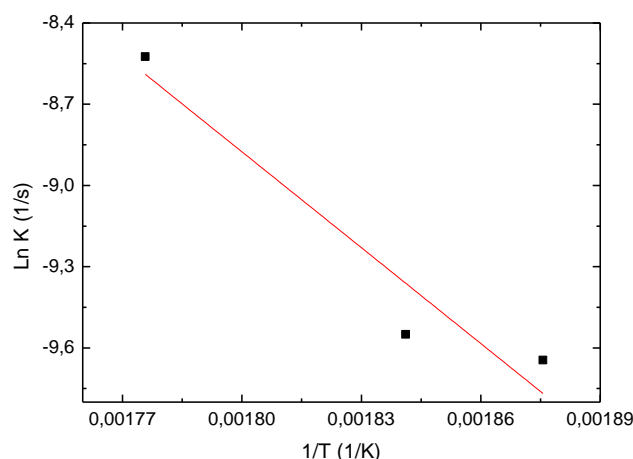
## 2º ESTADIO:

Se normalizan los valores de  $T_m$  que engloba este 2º estadio, y se aplica la ecuación lineal de J-M-A en cada uno de los tratamientos isoterms, y se halla  $k$  y  $n$  exceptuando la isoterma a 280°C debido a sus resultados incoherentes.

T(Isotermas) (K)	K (s <sup>-1</sup> )	n
563	1,9862E-4	0,62±0,02
553	--	--
543	7,12201E-5	1,22±0,13
533	6,47737E-5	0,79±0,20

**Tabla 3.41:** Parámetros hallados a través de la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami para cada isoterma.

Una vez obtenidos todos los valores de las cinéticas, se representa  $\ln K$  frente a  $1/T$ .



**Figura 3.42:** Valores de  $K$  expuestos en la tabla 3.41 para cada temperatura de envejecimiento en una muestra AQ900°C.

Ecuación de regresión lineal:  $\ln K = 12,4 + 11798 \cdot 1/T$

$$m = E_{ac}/R = 11798 \pm 3275 \text{ K} \rightarrow \boxed{E_{ac} = 100000 \pm 30000 \text{ J mol}^{-1}} \quad (T_m 2^\circ \text{E AQ900}^\circ \text{C})$$

## II. $E_{ac}$ mediante la evolución de TC

Como ya se ha expuesto anteriormente, el proceso de ordenamiento atómico modifica las variables termodinámicas. Por ello se va a calcular la energía de activación a través de la evolución de la temperatura de Curie en función del tiempo de envejecimiento para distintas temperaturas de envejecimiento.

De nuevo se vuelve a calcular para los distintos tratamientos de templado.



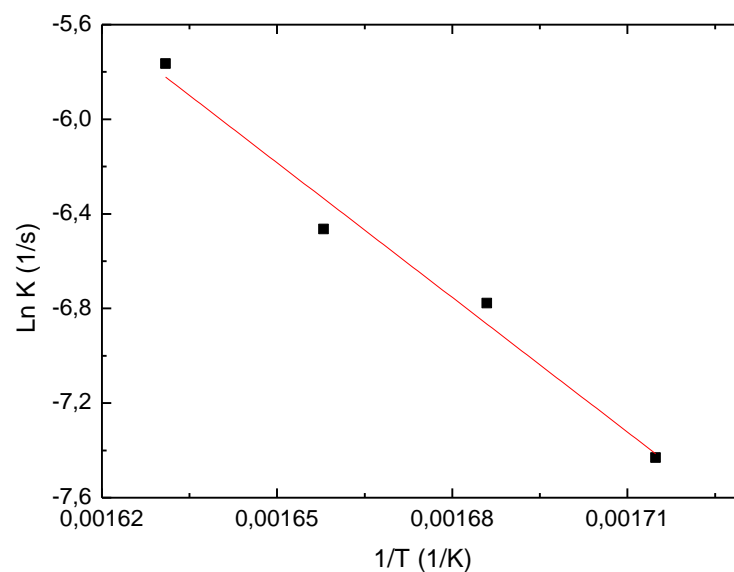
➤ AQ 600°C

De igual modo que para la temperatura de transformación martensítica, se aplica la ecuación lineal de J-M-A en cada uno de los tratamientos isotermos, y se halla  $K$  y  $n$ .

T(Isotermas) (K)	K (s <sup>-1</sup> )	n
613	0,00314	0,80± 0,01
603	0,00156	0,76± 0,01
593	0,00114	0,79± 0,02
583	5,92949E-4	0,72± 0,03

**Tabla 3.43:** Parámetros hallados a través de la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami para cada isoterma.

Una vez obtenidos todos los valores de las cinéticas, se representa  $\ln K$  frente a  $1/T$ .



**Figura 3.44:** Valores de  $K$  expuestos en la tabla 3.43 para cada temperatura de envejecimiento en una muestra AQ600°C.

Ecuación de regresión lineal:  $\ln K = 25,1 + 18977 \cdot 1/T$

$$m = E_{ac}/R = 18977 \pm 1893 \text{ K} \rightarrow \boxed{E_{ac} = 160000 \pm 15000 \text{ J mol}^{-1}} \quad (T_c \text{ AQ600}^\circ\text{C})$$

Si se compara la energía de activación para muestra AQ600°C, a través de la evolución de  $T_m$  (40000 J/mol) o mediante la evolución de  $T_c$  (15000 J/mol), se observa que el error cometido a través de  $T_m$  es mucho mayor que en  $T_c$ . Por tanto como se ha comentado antes, puede que la variación de temperatura de la transformación martensítica este influida por otros factores además del orden, y por tanto sean más fiables las energías de activación medidas a través de la evolución de la temperatura de Curie.

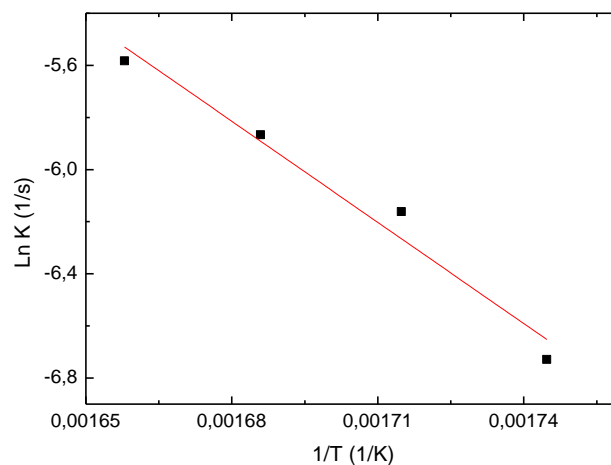
➤ AQ 700°C

De nuevo se repite el proceso para las cuatro temperaturas de envejecimiento correspondientes a este tratamiento de templado. Se aplica J-M-A en cada uno de los tratamientos isotermos, y se halla  $K$  y  $n$ .

T(Isotermas) (K)	K (s <sup>-1</sup> )	n
603	0,00376	0,82±0,01
593	0,00283	0,74±0,05
583	0,00211	0,79±0,06
573	0,0012	0,77±0,03

**Tabla 3.45:** Parámetros hallados a través de la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami para cada isoterma.

Una vez obtenidos todos los valores de las cinéticas, se representa  $\ln K$  frente a  $1/T$ .



**Figura 3.46:** Valores de  $K$  expuestos en la tabla 3.45 para cada temperatura de envejecimiento en una muestra AQ700°C.

Ecuación de regresión lineal:  $\ln K = 16,9 + 12940 \cdot 1/T$

$$m = E_{ac}/R = 12940 \pm 1549 \text{ K} \rightarrow \boxed{E_{ac} = 110000 \pm 10000 \text{ J mol}^{-1}} \quad (T_c \text{ AQ700}^\circ\text{C})$$

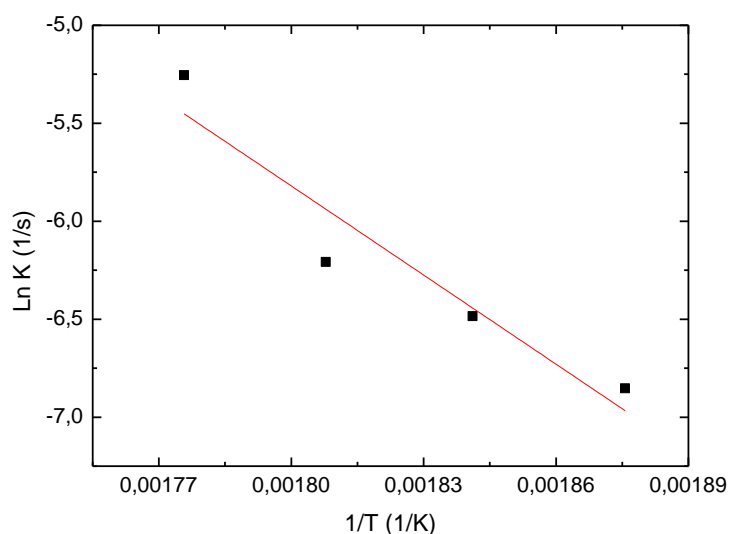
➤ AQ 900°C

Como se trata de la evolución de la temperatura de Curie, para esta temperatura de templado no existe 2º estadio.

T(Isotermas) (K)	K (s <sup>-1</sup> )	n
563	0,00522	0,86±0,08
553	0,00201	0,80±0,05
543	0,00153	0,74±0,06
533	0,00106	0,83±0,04

**Tabla 3.47:** Parámetros hallados a través de la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami para cada isoterma.

Una vez obtenidos todos los valores de las cinéticas, se representa  $\ln K$  frente a  $1/T$ .



**Figura 3.48:** Valores de  $K$  expuestos en la tabla 3.47 para cada temperatura de envejecimiento en una muestra AQ900°C.

Ecuación de regresión lineal:  $\ln K = 21,5 + 15161 \cdot 1/T$

$$m = E_{ac}/R = 15161 \pm 3365 \text{ K} \rightarrow \boxed{E_{ac} = 13000 \pm 30000 \text{ J mol}^{-1}} \quad (T_c \text{ AQ900}^\circ\text{C})$$

Una vez halladas todas las cinéticas de los procesos, si se analizan las gráficas que representan  $\ln K$  frente a  $1/T$ , se observa como las cinéticas de cada tratamiento isoterma disminuyen conforme la temperatura de envejecimiento disminuye, son proporcionales. La relación cinética-tiempo es inversamente proporcional, por tanto, el resultado es el esperado ya que se supone que a temperaturas de envejecimiento cercanas al máximo del pico exotérmico, la muestra tarda menos tiempo en ordenarse, es decir a temperaturas elevadas mayores cinéticas.

Si ahora se presta atención a los valores de  $n$  obtenidos mediante el ajuste lineal de la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami, se observa que su valor es de en torno a 1, excepto en el caso del 2º estadio, que son mas dispersos. Que el valor sea  $n=1$ , quiere decir que ese proceso que sufre la aleación debido a los tratamientos isoterms es un proceso de ordenamiento atómico.

Ya que el valor del parámetro  $n$  esta en torno a 1 y sabiendo que en realidad no se parte de un estado totalmente desordenado, se decide estudiar de nuevo las cinéticas de los procesos mediante la exponencial de J-M-A con un valor constante de  $n=1$  y teniendo en cuenta un punto de partida diferente ( $t_0$ ). Además esto servirá para poder comparar resultados.

## B.2. AJUSTE EXPONENCIAL:

Se decide hallar de nuevo las cinéticas de los procesos a través de la ecuación de *Johnson-Mehl-Avrami*

$$x(t) = A \cdot (1 - \exp[-[K(t+t_0)]^n]),$$

pero en este caso teniendo en cuenta  $A$  debido a que no se normalizan los valores de  $T_m$ , con un valor constante de  $n=1$  y teniendo en cuenta  $t_0$  ya que se sabe que no se parte de un estado totalmente desordenado.

Es decir se tomará esta ecuación para realizar el ajuste exponencial de la evolución de las temperaturas ( $T_m$  o  $T_c$ ) frente al tiempo de envejecimiento en cada tratamiento isoterma.

Una vez halladas las cinéticas del proceso ( $K$ ) mediante la evolución de  $T_m$  y de  $T_c$ , a partir de ellas se estimará la energía de activación del proceso de la misma manera que se ha realizado en el ajuste lineal.

## I. $E_{ac}$ mediante la evolución de $T_m$

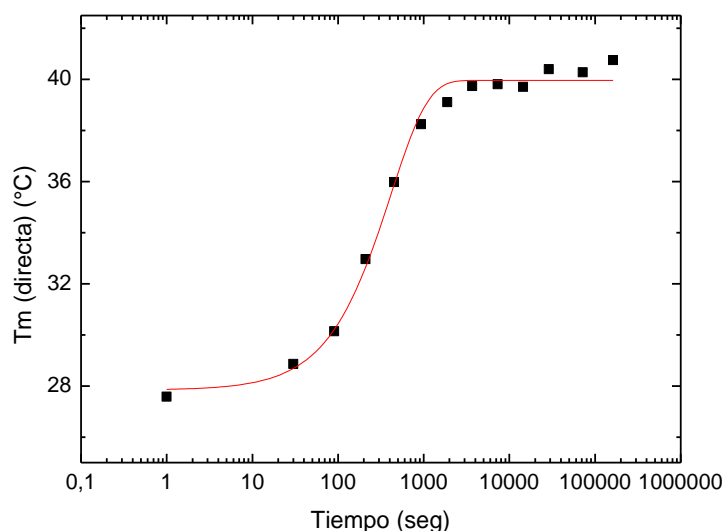
Sabiendo que un proceso de orden influye en la temperatura de transformación martensítica, se decide calcular la energía de activación del proceso a través de la evolución de temperatura de la transformación martensítica.

Se calculan las energías para los tres tratamientos de templado.

### ➤ AQ 600°C

Se comienza realizando ajustes exponenciales a las graficas de  $T_m$  frente a tiempo de envejecimiento de cada proceso isoterma. Por tanto se debe realizar este ajuste a la grafica de la evolución de  $T_m$  en los procesos isotermos de 310, 320, 330 y 340°C, en una muestra templada a 600°C.

Se representa  $T_m$  frente al tiempo de envejecimiento y se realiza un ajuste exponencial del tipo  $x(t) = A*[1 - \exp(-K(t+t_0))]$ .



A	39,96432
K	0,00241
$t_0$	495,18417

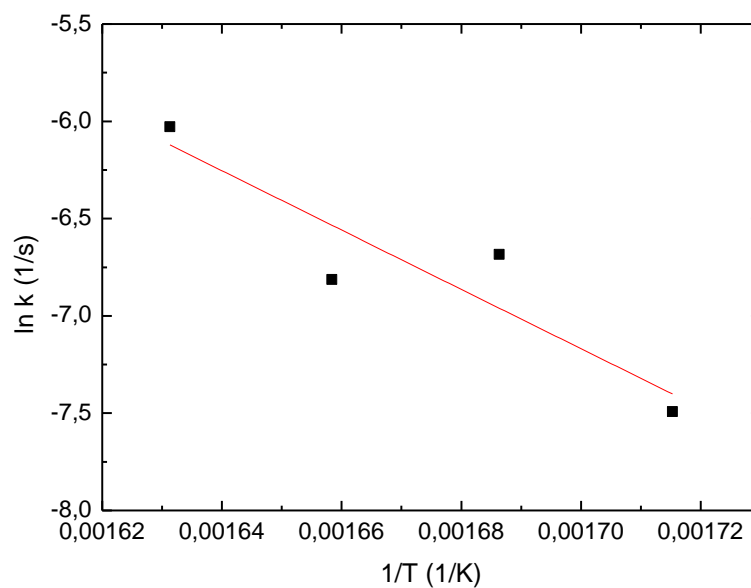
**Figura 3.49:** Ajuste exponencial de la gráfica de  $T_m$  frente a tiempo de envejecimiento en un proceso isoterma a 340°C y la tabla de valores obtenidos gracias al ajuste.

Se realiza el mismo ajuste para todas las temperaturas de envejecimiento y se obtiene el valor de  $K$ , es decir, la constante cinética correspondientes a cada isoterma, ya que son las necesarias para poder hallar a continuación la energía de activación del proceso.

T(Isotermas) (K)	K (s <sup>-1</sup> )
613	0,00241
603	0,0011
593	0,00125
583	5,57E-04

**Tabla 3.50:** Tabla de los valores K correspondientes a cada isoterma, en una muestra templada a 600 °C.

Una vez obtenidos los valores de la tabla 3.50, se representan en una grafica  $\ln K$  vs  $1/T$ , y se le aplica un ajuste lineal de la forma  $\ln K = \ln K_0 - E_{ac}/RT$ , donde se hallara la pendiente y con ella la energía de activación del proceso, de la misma forma que se ha realizado para el ajuste lineal.



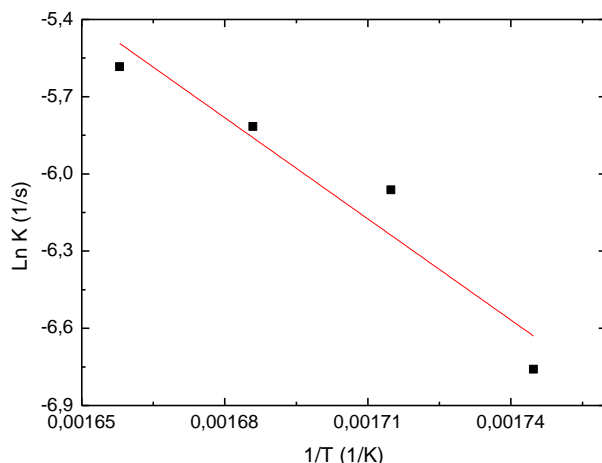
**Figura 3.51:** Representación de los valores de K para cada temperatura de envejecimiento.

Ecuación de regresión lineal:  $\ln K = 18,8 + 15246 \cdot 1/T$

$m = E_{ac}/R = 15246 \pm 4668 \text{ K} \rightarrow \boxed{E_{ac} = 130000 \pm 40000 \text{ J mol}^{-1}}$  (Tm AQ600°C)

### ➤ AQ 700°C

Se realiza el ajuste exponencial para todas las temperaturas de envejecimiento y se obtienen los valores de K correspondientes. A continuación, se representan en una grafica  $\ln K$  vs  $1/T$ , y se le aplica un ajuste lineal de la forma  $\ln K = \ln K_0 - E_{ac}/RT$ , donde se hallará la pendiente y con ella la energía de activación del proceso, de la misma forma que se ha realizado para el ajuste lineal.



T(Isotermas) (K)	K (s <sup>-1</sup> )
603	0,00376
593	0,00298
583	0,00233
573	0,00116

**Figura 3.52:** Tabla de los valores de  $K$  correspondientes a cada isoterma en una muestra templada a 700°C y gráfica de tendencia de las constantes cinéticas ( $K$ ).

Ecuación de regresión lineal:  $\ln K = 16,2 + 13099 \cdot 1/T$

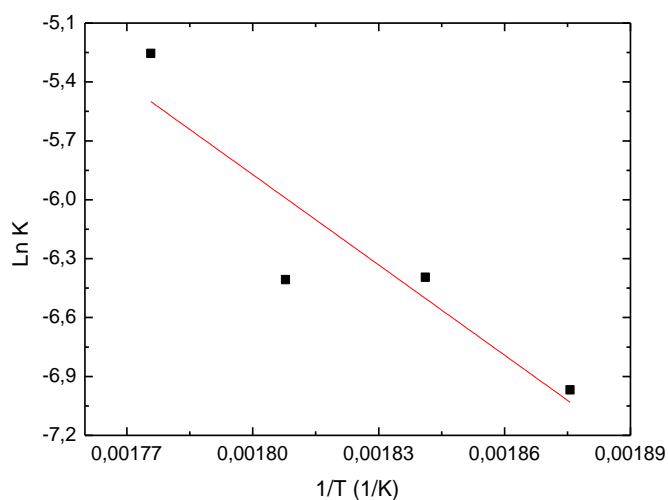
$$m = E_{ac}/R = 13099 \pm 2628 \text{ K} \rightarrow \boxed{E_{ac} = 110000 \pm 20000 \text{ J mol}^{-1}} \quad (T_m \text{ AQ700}^\circ\text{C})$$

### ➤ AQ 900°C

Como en la muestra templada a 900°C se sabe de la existencia de dos estadios, el método a seguir para el 1º estadio será similar, pero para el 2º estadio se necesitara otra ecuación exponencial para realizar el ajuste.

#### 1º ESTADIO:

Se toman los valores de  $T_m$  que engloba el estadio 1º, y se ajustan a la ecuación exponencial para obtener  $K$ , en cada una de las isotermas. Se representan en una grafica  $\ln K$  vs  $1/T$ .



T(Isotermas) (K)	K (s <sup>-1</sup> )
563	0,00522
553	0,00165
543	0,00167
533	9,4138E-4

**Figura 3.53:** Tabla de los valores de  $K$  correspondientes a cada isoterma en una muestra templada a 700°C y gráfica de tendencia de las constantes cinéticas ( $K$ ).

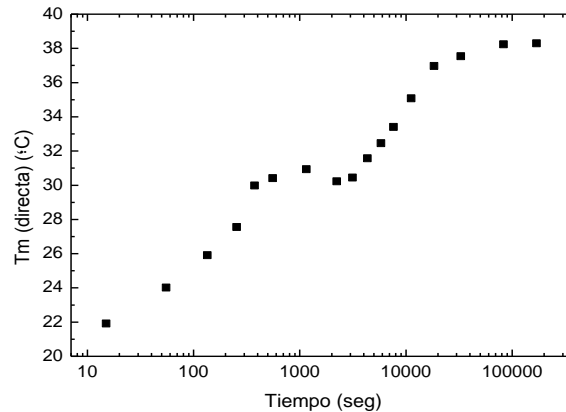


Ecuación de regresión lineal:  $\ln K = 21,7 + 15327/T$

$$m = E_{ac}/R = 15327 \pm 4724 \text{ K} \rightarrow \boxed{E_{ac} = 130000 \pm 40000 \text{ J mol}^{-1}} \quad (T_m 1^\circ \text{E AQ900}^\circ \text{C})$$

## 2º ESTADIO:

Como se observa en la siguiente imagen, la evolución de  $T_m$  consta de dos procesos, por eso será necesario aplicar otra ecuación exponencial distinta para poder ajustarla.



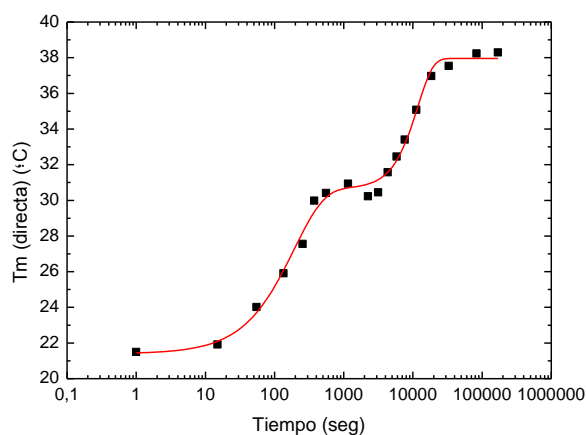
**Figura 3.54:** Evolución de la temperatura de transformación martensítica directa en función del tiempo de envejecimiento a una temperatura constante de 290°C.

Para poder ajustar este tipo de curva será necesaria una nueva ecuación exponencial que conste de dos partes, la primera la misma de el estadio 1 y la segunda la exponencial de J-M-A pero quitando  $t_0$ , ya que se sabe donde comienza el proceso y con un valor de  $n$  libre para saber que tipo de proceso es.

$$x(t) = A*[1-\exp(-K_1*(t + t_0))] + D*[1-\exp(-(K_2*t)^n)]$$

donde  $D$  es la amplitud del estadio 2,  $K_2$  constante cinética,  $t$  el tiempo de envejecimiento y  $n$  un factor que depende del mecanismo que controla la cinética del 2º estadio.

A la hora de aplicar este ajuste, los datos ( $A$ ,  $K_1$ ,  $t_0$ ) podrán ser fijados de antemano, ya que se han hallado en los ajustes exponenciales del 1º estadio.



<b>D</b>	7,30639
<b>K<sub>2</sub></b>	8,46E-05
<b>n</b>	1,98665

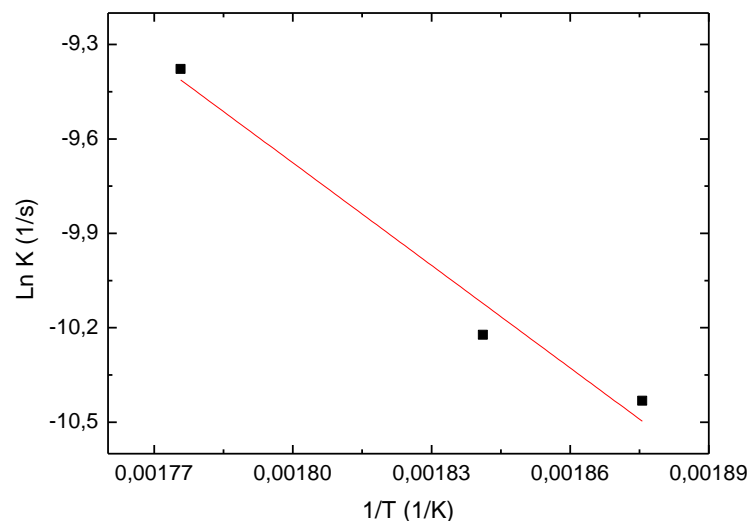
**Figura 3.55:** Ajuste exponencial de la gráfica de  $T_m$  frente a tiempo de envejecimiento en un proceso isoterma a 290°C. Y la tabla de valores obtenidos gracias al ajuste.

El la fig. 3.55 se realiza el ajuste exponencial a la variación de  $T_m$  a 290°C y se hallan los parámetros  $K_2$  y  $n$ . Se realiza este mismo ajuste a todas las temperaturas de las isothermas, de igual forma que se ha realizado en este último, y se obtienen los siguientes valores.

T(Isotermas) (K)	$K_2$ (s <sup>-1</sup> )	n
563	8,457E-5	1,99±0,26
553	--	
543	3,634E-5	3,56±0,62
533	2,948E-5	3,62±0,83

**Tabla 3.56:** Tabla de los valores de  $K_2$  correspondientes a cada isoterma, en una muestra templada a 900°C.

Una vez hallados los parámetros  $K_2$ , se representan en una grafica  $\ln K$  vs  $1/T$ .



**Figura 3.57:** Gráfica de tendencia de las constantes cinéticas ( $K_2$ ) con su correspondiente ajuste lineal.

Ecuación de regresión lineal:  $\ln K = 9,9 + 10857 \cdot 1/T$

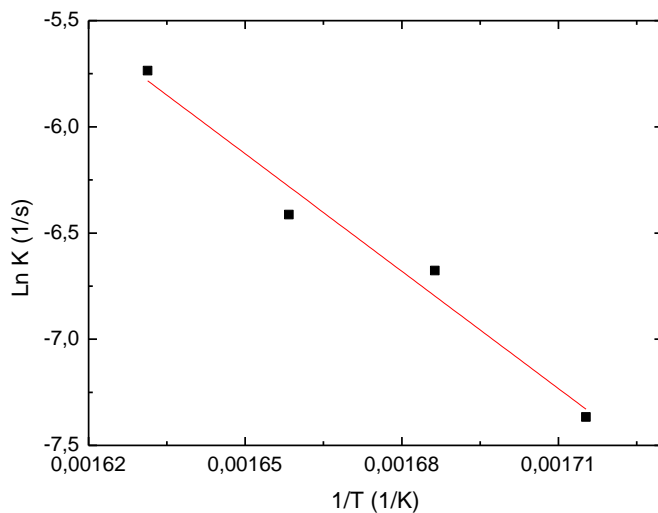
$$m = E_{ac}/R = 10857 \pm 1735 \text{ K} \rightarrow \boxed{E_{ac} = 90000 \pm 15000 \text{ J mol}^{-1}} \quad (T_m 2^\circ\text{E AQ900}^\circ\text{C})$$

## II. $E_{ac}$ mediante la evolución de $T_c$

El proceso de orden atómico se ve reflejado en la variación de la temperatura de Curie frente al tiempo de envejecimiento cuando la muestra es sometida a distintos tratamiento isotermos. Por ello, una forma de hallar la energía de activación es a través de dicha evolución térmica.

### ➤ AQ 600°C

Como los pasos a seguir para hallar la energía de activación son los mismos que en la temperatura martensítica, se adjuntan directamente las tablas con los valores de  $K$  correspondientes a cada temperatura de envejecimiento para una muestra templada a 600°C y sus correspondientes gráficas de tendencia con ajuste lineal.



T(Isotermas) (K)	K (s <sup>-1</sup> )
613	0,00323
603	0,00164
593	0,00126
583	6,323E-4

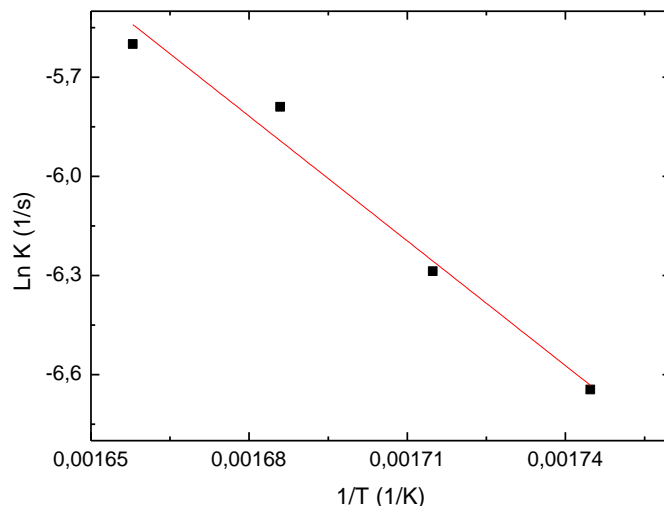
**Figura 3.58:** Tabla de los valores de  $K$  correspondientes a cada isoterma en una muestra templada a  $600^{\circ}\text{C}$  y gráfica de tendencia de las constantes cinéticas ( $K$ ).

Ecuación de regresión lineal:  $\ln K = 24,3 + 18425 \cdot 1/T$

$$m = E_{ac}/R = 18425 \pm 2124 \text{ K} \rightarrow \boxed{E_{ac} = 150000 \pm 20000 \text{ J mol}^{-1}} \quad (\text{Tc AQ600}^{\circ}\text{C})$$

#### ➤ AQ 700°C

Se hallan los valores de  $K$  de cada temperatura de envejecimiento a través de un ajuste exponencial de la ecuación de J-M-A, y con el valor de esta se representa  $\ln K$  vs  $1/T$  y se ajusta a la ecuación lineal de Arrhenius.



T(Isotermas) (K)	K (s <sup>-1</sup> )
603	0,0037
593	0,00306
583	0,00186
573	0,0013

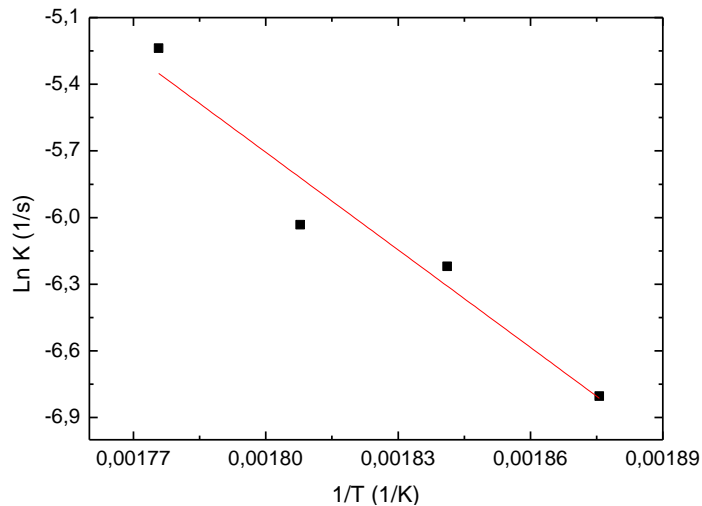
**Figura 3.59:** Tabla de los valores de  $K$  correspondientes a cada isoterma en una muestra templada a  $700^{\circ}\text{C}$  y gráfica de tendencia de las constantes cinéticas ( $K$ ).

Ecuación de regresión lineal:  $\ln K = 24,3 + 12586 \cdot 1/T$

$$m = E_{ac}/R = 12586 \pm 1348 \text{ K} \rightarrow \boxed{E_{ac} = 100000 \pm 10000 \text{ J mol}^{-1}} \quad (\text{Tc AQ700}^{\circ}\text{C})$$

### ➤ AQ 900°C

Como nos encontramos en la evolución de la temperatura de Curie, no existe 2º estadio. Se toman los valores de  $T_m$  y se ajustan a la ecuación exponencial para obtener  $K$ , en cada una de las isotermas. Se representan en una grafica  $\ln K$  vs  $1/T$ .



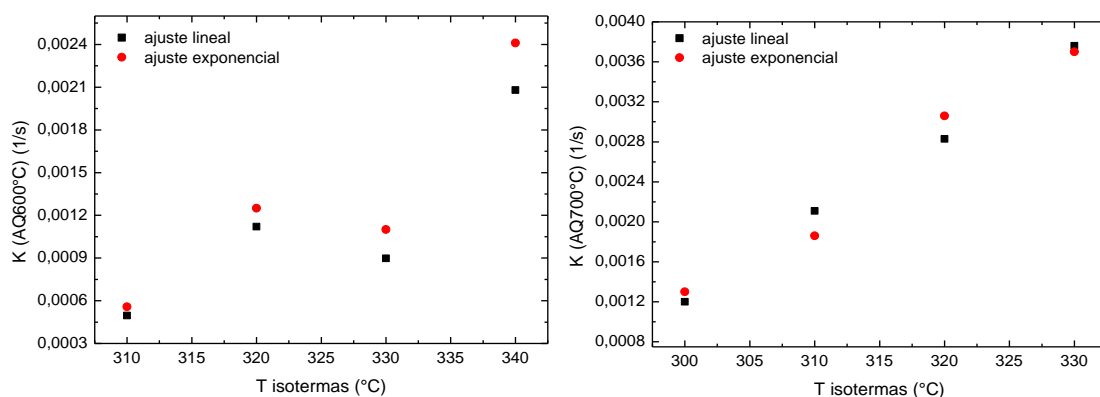
T(Isotermas) (K)	K (s <sup>-1</sup> )
563	0,00531
553	0,0024
543	0,00199
533	0,00111

**Figura 3.60:** Tabla de los valores de  $K$  correspondientes a cada isoterma en una muestra templada a 900°C y gráfica de tendencia de las constantes cinéticas ( $K$ ).

Ecuación de regresión lineal:  $\ln K = 20,6 + 14636 \cdot 1/T$

$$m = E_{ac}/R = 14636 \pm 2427 \text{ K} \quad \rightarrow \quad \boxed{E_{ac} = 120000 \pm 20000 \text{ J mol}^{-1}} \quad (T_c \text{ AQ900}^\circ\text{C})$$

Una vez finalizado todos los cálculos de ambos ajustes, se comparan resultados. Al igual que en ajuste lineal, el valor de las constantes cinéticas ( $K$ ) halladas por ajuste a una exponencial, aumentan conforme aumenta la temperatura el tratamiento isoterma. Para ver como influyen ambos ajustes en las constantes cinéticas de cada isoterma de los tratamientos de templado, se comparan el valor de la  $K$  obtenido en cada ajuste. Esto se representa en la fig. 3.61 donde se comparan los valores de  $K$  calculados, mediante  $T_m$  en una muestra templada desde 600°C y a través de  $T_c$  en una muestra AQ 700°C.



**Figura 3.61:** Comparativa de los valores de la constante cinética en función de la temperatura de envejecimiento calculados mediante dos ajustes.

Analizando la figura, se observa que la tendencia de las K es la misma independientemente del ajuste aplicado. Los valores de K son bastante similares en ambos ajustes, por lo que aplicar la ecuación de J-M-A suponiendo en un caso un valor de  $t_0=0$  y en otro caso  $n=1$ , no influye excesivamente en los resultados finales.

Atendiendo ahora a las energías de activación en función del ajuste aplicado se tiene:

	<b>E<sub>ac</sub> mediante T<sub>m</sub> (J mol<sup>-1</sup>)</b>		<b>E<sub>ac</sub> mediante T<sub>c</sub> (J mol<sup>-1</sup>)</b>	
	Ajuste lineal	Ajuste exp.	Ajuste lineal	Ajuste exp.
<b>AQ600°C</b>	120.000 ± 40.000	130.000 ± 40.000	160.000 ± 15.000	150.000 ± 20.000
<b>AQ700°C</b>	100.000 ± 20.000	110.000 ± 20.000	110.000 ± 10.000	100.000 ± 10.000
<b>AQ900°C</b>	130.000 ± 60.000	130.000 ± 40.000	130.000 ± 30.000	120.000 ± 20.000

**Tabla 3.62:** Valores de la energía de activación propia de cada tratamiento de templado en función del ajuste aplicado para su resolución.

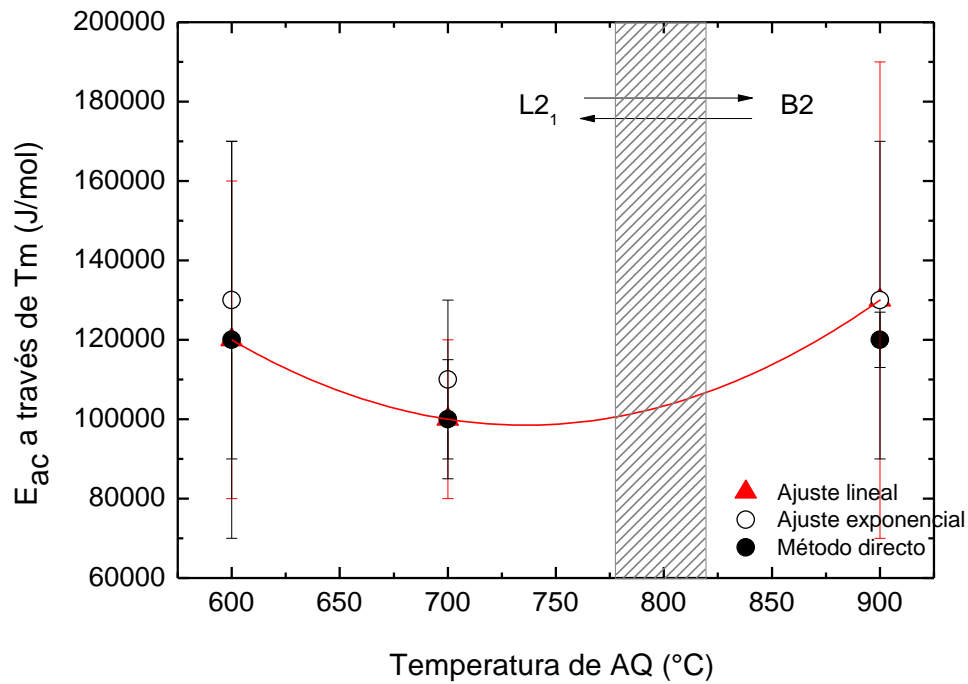
Examinando la tabla 3.62 se observa que al igual que en los valores de las cinéticas, las energías de activación no varían mucho si se calculan a partir del ajuste lineal o del exponencial. La diferencia de las energías de activación es de entre 1000 y 2000 J/mol dependiendo del ajuste aplicado.

Si se comparan ahora las energías dependiendo de qué parámetro han sido determinadas, la diferencia más evidente que se observa es que los errores cometidos disminuyen cuando se calculan a través de la evolución de la temperatura de Curie. Como ya se ha argumentado, se cree que mediante la T<sub>c</sub>, el resultado de las energías puede ser más óptimo.

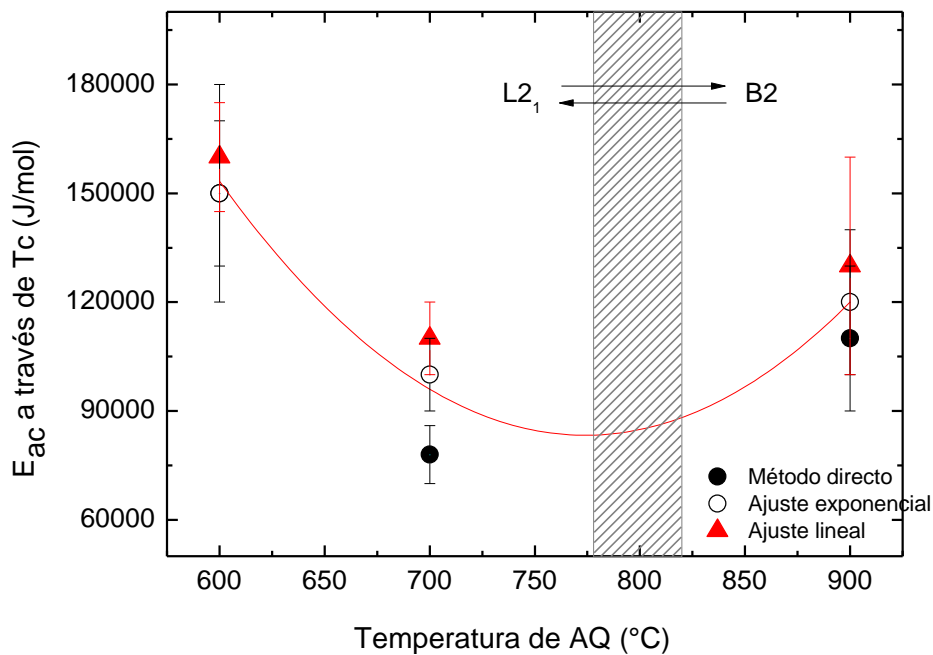
## **Análisis de resultados de E<sub>ac</sub>**

Una vez que ya se han analizado todos los datos obtenidos, se concluye comparando las energías de activación en ambos métodos. Para ello se representan las energías de activación determinadas en cada método para cada tratamiento de templado, diferenciando si han sido calculadas mediante la evolución de la temperatura de la transformación martensítica o de Curie fig. 3.63 y 3.64.

Analizando ambas gráficas, tanto las E<sub>ac</sub> determinadas mediante la variación de la temperatura de transformación martensítica como las calculadas a través de la evolución de la temperatura de Curie, van disminuyendo conforme aumentan las temperaturas de templado, hasta llegar a una temperatura de templado de en torno a 800°C, donde el valor de la energía de activación vuelve a incrementarse.



**Figura 3.63:** Tendencia de la energía de activación mediante la evolución de la temperatura de transformación martensítica en función de la temperatura de templado y calculada de tres formas distintas.



**Figura 3.64:** Tendencia de la energía de activación mediante la evolución de la temperatura de Curie en función de la temperatura de templado y calculada de tres formas distintas.

Se observa también contrastando ambas gráficas, que las barras de error cometidas en el cálculo por diferentes métodos de las energías de activación son mucho mayores cuando el proceso de orden se estudia mediante la evolución de la temperatura de transformación

martensítica. Esto puede ser debido a que la variación de temperatura martensítica pueda estar influida por otros factores, además de por el proceso de orden.

Por el contrario, la transición magnética de una aleación está estrechamente relacionada con el orden. Se debe a que la colocación de los átomos de manganeso influye en el carácter magnético de la aleación. Por tanto dependiendo del grado de orden de la aleación, los átomos de manganeso estarán colocados en distintos lugares, por lo que el carácter magnético de la aleación cambiará y con ello la temperatura de Curie.

Entonces para templados desde temperaturas menores de 800°C, la energía de activación disminuye cuando aumenta la temperatura de templado, es decir el proceso de ordenamiento será más rápido para templados desde altas temperaturas. Por el contrario, en tratamientos de templado desde temperaturas mayores de 800°C, la energía vuelve a incrementarse, el ordenamiento atómico de la muestra será más lento conforme aumentamos la temperatura del tratamiento de templado.

Recordando resultados analizados anteriormente (figura 3.14), se halló como variaban las temperaturas de transformación y de Curie en función de los tratamientos de templado. Casualmente, para muestras templadas desde temperaturas menores o igual que 800°C, la temperatura de transformación martensítica disminuía conforme aumenta la temperatura de templado. Pero para las muestras templadas desde temperaturas mayores de 800°C la temperatura de transformación martensítica y de Curie volvían a aumentar.

De modo que hay un comportamiento común de las temperaturas de transformación martensítica y de Curie dependiendo de la temperatura desde donde se haya templado.

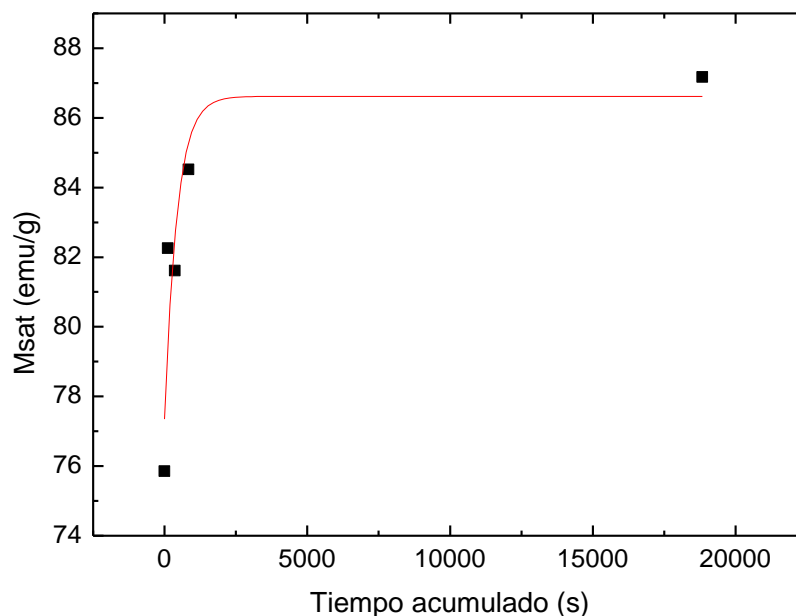
En principio se debería esperar un comportamiento monótono ya que un templado desde más alta temperatura supone una mayor concentración de vacantes retenidas a temperatura ambiente y por tanto menor energía de activación. El hecho de que aparezcan diferencias según templamos desde temperaturas donde bien la fase L2<sub>1</sub> o bien la fase B2 sean estables (fig. 3.63 y 3.64), indica que en un análisis más profundo se tendría que considerar el valor diferente de la energía de formación de vacantes dependiendo de la estructura ordenada.



#### 4.1.4. MEDIDAS MAGNÉTICAS

Continuando con el estudio de la influencia del orden atómico en los parámetros de la transformación, se decide estudiar también, como complemento a los resultados obtenidos, como varía la imanación de saturación ( $M_{\text{sat}}$ ) de una muestra templada si se somete a un proceso de envejecimiento a temperatura constante, ya que los momentos magnéticos son muy sensibles al orden atómico.

Para ello se temple una muestra a  $600^{\circ}\text{C}$  y se somete a diferentes tiempos de envejecimiento a una temperatura constante de  $330^{\circ}\text{C}$ . Los períodos de tiempo serán cada vez mayores, midiendo la imanación de saturación de la muestra después de cada periodo. Esta medida se calcula con el Magnetómetro (SQUID) y la realiza un técnico experto en este dispositivo. Se mide la imanación en un rango de temperaturas de entre 10K y 40K, ya que en un material ferromagnético aumenta al disminuir la temperatura, por lo que se tomará el valor de la imanación de saturación en la temperatura más baja posible, que en este caso se da en torno a los 10K.



**Figura 4.1:** Representación gráfica de la evolución de la imanación de saturación de una muestra  $AQ600^{\circ}\text{C}$  en función del tiempo de envejecimiento a una temperatura de  $330^{\circ}\text{C}$ .

Por tanto, se representan en la fig. 4.1 las medidas realizadas en el SQUID a 10K para la muestra después de haber sido sometida a un tiempo de envejecimiento determinado. Observando la grafica se ve claramente que la imanación del material aumenta hasta un punto en el que se estabiliza y encuentra su máximo.

Como ya se ha comentado anteriormente, la relación del carácter magnético y el grado de orden es muy precisa. Por tanto la imanación de saturación de la muestra estará íntimamente relacionada con el orden atómico, por lo que este aumento de la imanación de saturación en función del tiempo de envejecimiento puede estar ligado a un proceso de orden.

Por tanto esta información complementa a los resultado anteriores, ya que tanto en medidas térmicas como magnéticas, la evolución de estas se han relacionado con un proceso de orden atómico.

## **5. CONCLUSIONES**

Finalizado el proyecto, se puede concluir diciendo que se han alcanzado todos los objetivos propuestos.

### **1. ELABORACIÓN DE LA MUESTRA**

Para empezar se ha logrado la elaboración de una aleación  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22}$ , elaborada a partir de elementos puros debido a que estas aleaciones no están comercializadas. Ha sido necesario preparar los elementos por separado para su posterior fusión y ser cuidadosos en cada tratamiento realizado para obtener una aleación óptima.

### **2. ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL**

Gracias al S.A.I. se ha realizado un análisis microestructural para obtener la composición final de la aleación. Además se ha comprobado que la aleación no presentaba precipitados ni anomalías que pudiesen influir en su comportamiento.

A parte de este análisis, también se ha observado la transformación martensítica mediante el microscopio óptico del laboratorio, asegurando de forma visual la existencia esta, además de por termogramas del DSC.

### **3. INFLUENCIA DEL TEMPLADO EN $T_M$ Y $T_C$**

A continuación se ha sometido la aleación a diferentes tratamientos de templado analizando cómo influyen en los parámetros de la transformación martensítica ( $T_M$  y  $T_C$ ). Se ha observado que tanto la temperatura de transformación martensítica como la de Curie disminuyen conforme aumenta la temperatura de templado, hasta a una temperatura de templado de en torno a  $800^\circ\text{C}$  donde ambas variables vuelven a incrementarse.

Además de esto, se ha comprobado la existencia de un pico exotérmico en las muestras sometidas a tratamientos de templados. Este pico exotérmico está relacionado con el grado de orden atómico de la aleación y aparece en un rango de temperaturas de entre  $260^\circ\text{C}$  y  $360^\circ\text{C}$ . Se produce a temperaturas más elevadas cuanto menor es la temperatura de templado debido a la concentración de vacantes. Es decir, si se temple una muestra a  $900^\circ\text{C}$  la concentración de vacantes a esa temperatura será muy elevada y por tanto existirá una mayor difusión atómica. Por todo esto, la energía de activación necesaria para que esta muestra comience a ordenarse, será menor que la necesaria para una muestra templada a  $700^\circ\text{C}$  donde la concentración de vacantes es menor.

### **4. INFLUENCIA DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS**

Una vez caracterizadas las muestras en función de la temperatura de templado, cada una de ellas ha sido sometida a un envejecimiento térmico mediante tratamientos isoterms. Las temperaturas a las que se han realizado estos tratamientos han sido las correspondientes al intervalo donde tiene lugar el pico exotérmico de cada tratamiento de templado, debido a que a esas temperaturas, en un tiempo corto de envejecimiento, el proceso de ordenamiento provocará cambios en las variables termodinámicas. A partir de estos tratamientos, se han caracterizado los parámetros termodinámicos ( $T_M$ ,  $T_C$ ,  $M_S$ ,  $M_F$ ,  $A_S$ ,  $A_F$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$ ) en función del tiempo de envejecimiento a una temperatura constante y se ha observado que todas las variables sufren un

incremento de igual tendencia, que se atribuye a proceso de ordenamiento atómico como consecuencia del envejecimiento térmico de la muestra.

Gracias a estos estudios se ha comprobado que una aleación templada desde alta temperatura, si se expone a temperaturas del rango de 250°C-360°C, en menos de 24 horas puede sufrir un cambio brusco en los parámetros de la transformación. Por tanto puede ser útil a la hora de poner estas aleaciones en práctica, para saber cómo van a reaccionar.

## **5. CINÉTICAS DE ORDENAMIENTOS ATÓMICO**

Al saber que el proceso de orden inflúa en los parámetros termodinámicos, se han calculado las energías de activación de los procesos de ordenamiento en función de la temperatura de templado. A la hora de determinar estas energía, se han llevado a cabo a través de la evolución tanto de la temperatura de transformación martensítica como de la temperatura de Curie. Se han determinado por métodos diferentes a partir de la variación de temperatura en función del tiempo de envejecimiento para distintos tratamientos térmicos isoterms.

El primer método, el método directo, consiste en la estimación de la  $E_{ac}$  mediante el tiempo de envejecimiento necesario en cada isoterma para obtener una  $\Delta T_m$  o  $\Delta T_c$  fija. El 2º método, J-M-A, consiste en la obtención de las constantes cinéticas ( $K$ ) del proceso de orden de cada tratamiento térmico isoterma mediante dos ajustes, uno lineal y otro exponencial, y con el valor de estas, estimar la  $E_{ac}$  del proceso de ordenamiento correspondiente a cada tratamiento de templado. El método directo es menos exacto que el método de J-M-A, ya que este último ha sido aplicado de dos formas distintas y variando los parámetros, y los resultados han sido similares. Se han determinado los parámetros  $n$  característicos de cada tratamiento isoterma, y su valor en la mayor parte de los resultados es de en torno a 1. Lo que nos puede verificar que esa evolución en los parámetros es debida al orden atómico.

## **6. ANALISIS DE RESULTADOS**

Observando las energías de activación calculadas, se han obtenido unos resultados que no se esperaban. Se creía que el comportamiento de estas iba a ser monótono. Pero con los análisis realizados se ha comprobado que no es así. Se ha visto, que la energía de activación del proceso de ordenamiento disminuye conforme se incrementa la temperatura del proceso de templado, pero solo sigue esta tendencia, hasta llegar a temperaturas de templado de en torno a 800°C donde de nuevo la energía vuelve a ser mayor.

Al analizar el proceso de orden a través de la evolución de la temperatura de la transformación martensítica o de Curie, se ha observado que los resultados son similares si tenemos en cuenta los errores cometidos. Esto nos lleva a pensar que la influencia del proceso de orden es equivalente en ambas variables termodinámicas.

Si se relacionan estos resultados con el hecho de que cuando se temple desde mayores temperaturas la concentración de vacantes es mayor, por tanto el proceso de orden más rápido y la energía de activación menor, se cumple para temperaturas de templado donde la fase  $L2_1$  es estable. Pero en cambio a temperaturas donde ya la fase estable es  $B2$ , la tendencia de la energía de activación cambia totalmente sufriendo un incremento. Por tanto, puede que a la hora de realizar un estudio más profundo de la energía de activación del proceso de ordenamiento, se tenga que tener en cuenta el valor diferente de la energía de formación de vacantes dependiendo de la estructura ordenada.

Un comportamiento inesperado que se ha encontrado en la aleación al realizar los tratamientos isotermos de envejecimiento ha sido la aparición de un segundo estadio en la muestra templada desde una temperatura de 900°C. Se cree que este segundo proceso no está relacionado con el orden atómico ya que no aparece en la evolución de la temperatura de Curie, y como se ha comentado, el carácter magnético de la aleación está íntimamente ligado al orden atómico debido a la colocación de los manganesos, lo que influye directamente en la temperatura de Curie. Otra razón a su vez que nos lleva a pensar que este segundo estadio no está relacionado con el orden es que a otras temperaturas de templado tampoco aparece. Además al aplicar el método de J-M-A a este segundo estadio, se han hallado los valores de  $n$  y abarcan un rango muy amplio de valores, por lo que no se puede identificar de qué se trata. Por tanto la existencia de este 2º estadio puede ser objeto de estudio para próximas investigaciones.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Olander, Z. Kristall. 83 (1932) 145.
- [2] A.B. Greninger, *Nature* 141 (1938), p. 38.
- [3] W. J. Bhueler, F. E. Wang, *Ocean. Eng.* (1967) 105.
- [4] L. C. Chang, T.A. Read, *Trans. AIME* 191 (1951) 47.
- [5] G Kurdjumov, Khandros, *V. J. of Metal.* 449 (1959) 7.
- [6] C. M. Wayman, *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, ed. T. W. Duering, K. N. Melton, D. Stockel, C. M. Wayman, Butterwoth-Heinemann Ltd. 1990
- [7] K. Ullakko, J.H. Huang, C. Kantner, R.C. O’Handley, V.V. Kokorin, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 1966.
- [8] C. M. Wayman, *Introduction to crystallography of martensitic transformations*. New York: MacMillan 1964.
- [9] Z. Nishiyama, *Martensitic Transformations*, Ed. M. Fine, M. Meshi y C. Wayman, Academic Press, 1978.
- [10] K. Otsuka, C. M. Wayman, *Shape Memory Materials*, Ed. K. Otsuka y C. M. Wayman, Cambridge University Press 1999.
- [11] J. W. Christian, *The theory of transformations in metals and alloys*, ed. (Pergarmon Press, Oxford, 1975)
- [12] C.M. Wayman, *Progress in Materials Science* 36 ,(1992) p. 203-224
- [13] A. L. Roytburd., *Mater. Scie. Eng. A* 127 (1990) 229.
- [14] A. L. Roytburd, *J. Phys. IV France* C8 (1995) C8.
- [15] A.L. Roytburd *J. Phys. IV France* 6 (2006) C1-11-C1-25.
- [16] A. Planes, L. Manosa, *Sol. Stat. Phys.* 55 (2001) 159.
- [17] J.R. Patel, M. Cohen, *Acta Metall.* 1 (1953) 531.
- [18] K. Ullakko, *J. Mater. Eng. Performance* 5 (1996) 405
- [19] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* 5(1903) 220.
- [20] M. Elfazani, M. DeMarco, S. Jha, G.M. Julina, J.w. Blue, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 2043.
- [21] F. A. Hames, *J. Appl. Phys.* 31 (1960) 370S.
- [22] J. Soltys, *Acta Phys. Polonica A* 46 (1974) 383.

- [23] RW. Overholser, M Wutting, DA. Neimann. Scripta Mater (1999) 40:1095.
- [24] VV Khovailo, Takagi T, Vasil'ev AN, Miki H, Matsumoto M, Kainuma R. Phys Stat Sol 2001(a):183 R1.
- [25] O Soderberg, Friman M, Sozinov A, Lanska M, Ge Y, Hamalainen M, et al. Z Metallkd (2004) 95:724.
- [26] DL Schlagel, Wu YL, Zhang W, Lograsso TA. J Alloys Comp (2000) 312:84.
- [27] VA Chernenko, Cesari E, Kokorin VV, Vitenko in. Scripta Metal (1995) 33:1239.
- [28] N Lanska, O Soderberg, A Sozinov, Y Ge, K Ullankko, VK Lindroos. J Appl Phys (2004) 95:8074.
- [29] Chernenko Va. Scripta Mater 1999;40:425.
- [30] V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, G. J. Cuello, Acta Materialia 55, (2007) 3883
- [31] V. Sánchez-Alarcos, J. I. Pérez-Landazábal, C. Gómez-Polo, V. Recarte, J. of Mag. Mag. Mater. 320, e160 (2008).
- [32] V. Sánchez-Alarcos, J. I. Pérez-Landazábal, V. Recarte, J.A. Rodríguez Velamazán, V.A. Chernenko, : J. of Phys: Condensed Matter 22, (2010) 166001.
- [33] V. Sánchez-Alarcos, J. I. Pérez-Landazábal, V. Recarte, Materials Science Forum 684, 85 (2011).
- [34] K. Tsuchiya, D. Ohtoyo, M. Umemoto, H. Ohtsuka, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. 25 (2000) 521.
- [35] Santamarta R, Cesari E, Font J, Muntasell J, Pons J, Dutkiewicz J. Scripta Mater (2006) 54:1985.
- [36] C. Seguí, E. Cesari, J. Font, J. Muntasell, V.A. Chernenko. Scripta Materialia 53 (2005) 315–318.
- [37] J. Vázquez , P.L. López-Alemany, P. Villares, R. Jiménez-Garay. Materials Letters 38 (1999) 423–430.
- [38] C.E. Dahmani, M.C. Cadeville and, V. Pierron-Bohns Acta Metall. 33 (1985) 369.
- [39] R. Kobazki and W. Pfeiler, Acta Mater.44 (1996) 1573

